



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.08.76 (P. 191618)

Pierwszeństwo: 05.08.75 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 20.06.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1981

Int. Cl.²

C10M 3/08

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Schweizerische Aluminium AG., Chippis
(Szwajcaria)

Emulsja oleju w wodzie do walcowania na zimno metali lekkich

1

Przedmiotem omawianego wynalazku jest emulsja oleju w wodzie do walcowania na zimno metali lekkich, zwłaszcza aluminium. Pojęcie „aluminium” obejmuje zarówno czyste aluminium jak też jego stopy.

W porównaniu ze smarami do walców na bazie oleju, emulsje oleju w wodzie w związku z większym ciepłem parowania wody umożliwiają dużo lepsze chłodzenie i przez to większe wydłużenie walcowanego metalu i/albo większą szybkość walcowania. Obok tych czysto ekonomicznych czynników, które w dużym stopniu wychodzą naprzeciw dążeniom racjonalizatorskim, należy mieć na względzie to, że wodne środki do smarowania walców przedstawiają mniejsze problemy związane z wentylacją i w mniejszym stopniu zależne są od ropy naftowej. Dlatego w przemyśle metali lekkich, a zwłaszcza w przemyśle aluminium przeprowadzono już szereg prób stosowania emulsji oleju w wodzie przy walcowaniu taśm na zimno.

Chociaż w dziedzinie tej ukazało się szereg publikacji, przebieg procesu walcowania przy użyciu emulsji oleju w wodzie dotychczas nie jest znany w ogóle albo znany jest niedostatecznie i dlatego sposób działania nie został opisany. Znane emulsje do smarowania walców w znikomym stopniu można stosować praktycznie na skalę techniczną.

Największą wadą znanych emulsji oleju w wo-

2

dzie jest to, że podczas walcowania nie można uniknąć tworzenia się wodoru z reakcji wody z aluminium. Wodór in statu nascendi pochłaniany jest przez stalowe walce, co prowadzi do kruchości wodorowej stali. Powierzchnie stalowych walców stają się przez to kruche i nie odpowiadają już wymaganiom stawianym przez proces walcowania, co objawia się wielokrotnymi pęknięciami łuskowymi, to znaczy, że z zahartowanej powierzchni walców odkupują się łuski o powierzchni od 1 mm² do 100 cm².

Te regularnie występujące na walcach roboczych i oporowych po krótkim okresie użytkowania, to znaczy po kilku godzinach do kilku dni, pęknięcia łuskowe, które stawiają specjalistę przed oczywiście nie dającym się przewidzieć problemem, tylko drugorzędnie obciążają ewentualnie niewystarczające smarowanie.

Celem wynalazku jest zatem opracowanie emulsji oleju w wodzie do walcowania na zimno metali lekkich, zwłaszcza aluminium, która posiada lepsze właściwości technologiczne i ekonomiczne i nie wykazuje wymienionych wad.

Emulsja według wynalazku charakteryzuje się tym, że w 1000 częściach wagowych zawiera fazę olejową składającą się z 10—50 części wagowych estru kwasu alkilomonokarboksylowego jako substancji tworzącej warstwę reakcyjną, 5—70 części wagowych polibutenów jako hydrodynamicznego tworzywa błonotwórczego, 5—20 części wagowych

polioksyetylenowanych oleinianów sorbitanu jako emulgatora, 5—25 części wagowych nienasyconych, o długim łańcuchu kwasów alkilomonokarboksylowych jako inhibitora zapobiegającego kruchości wodorowej oraz tworzeniu się rdzy przez fazę wodną i 1—25 części wagowych sześciometylenoczeroaminy jako stabilizatora, środka grzybobójczego oraz bakteriobójczego, a resztę stanowi dejonizowana woda.

W celu wytworzenia emulsji według wynalazku składniki organiczne miesza się w zwykły sposób w temperaturze pokojowej w dowolnej kolejności, a następnie fazę organiczną przeprowadza się razem z wodą w emulsję w urządzeniu emulgującym. Emulsję tę można składować przez bardzo długi okres, a przechowywać w pojemnikach ze wszystkich tworzyw. W związku z tym, że sześciometylenoczeroamina działa jako środek grzybobójczy i bakteriobójczy, nie występuje rozwój ani drożdży ani bakterii ze swoimi wszystkimi znanymi niedogodnościami. Korzystne jest wstępne ogrzanie emulsji przed stosowaniem do temperatury roboczej.

Emulsje te nie posiadają składników zawierających ropę naftową. W obrębie podanych wyżej granic można zmieniać chemiczny skład poszczególnych składników bez obniżenia jakości emulsji.

Całkiem nieoczekiwane jest to, że emulsja według wynalazku nie tylko znacznie zmniejsza kruchość wodorową, ale całkowicie zapobiega jej. To przyczynia się głównie do skutecznego stosowania emulsji w przemyśle, nie ma tu trybochemicznie warunkowego wydzielania wodoru i związanej z tym kruchości wodorowej walców roboczych i przez to przerw w produkcji oraz nie trzeba obawiać się już innych niedogodności. Jako całkowicie czynne inhibitory okazały się kwas olejowy, linolowy i linolenowy, które stosuje się korzystnie w ilości 8—20 części wagowych na 1000 części wagowych emulsji. Jako nieczynne okazały się inhibitory, takie jak dwucykloheksyloamina, izopropylaminoetanol, morfolina, imidazol, alkohol propargilowy, sześciometylenoamina, azotyn sodowy itd. Nie można zastosować do emulsji szeregu znanych inhibitorów, takich jak azotyn dwucykloheksyloaminy, kwas 3,5-dwunitrobenzoesowy, kwas nikotynowy, heksyn-1-ol-3, kwas pelargonowy itd.

Stosowane przeważnie kwas olejowy, linolowy i linolenowy działają inhibitującą na wydzielanie wodoru oraz w doskonały sposób na powstawanie rdzy na częściach żelaznych: klatki walcowniczej i okazują się jako dodatkowe substancje tworzące warstwę reakcyjną przy walcowaniu taśmy aluminiowej.

Na walcierce doświadczalnej zwalcowano przy użyciu emulsji według wynalazku 330 000 m² folii za pomocą tej samej pary walców nie powodując uszkodzenia ich w jakikolwiek sposób. Również podczas prób produkcyjnych, w których zwalcowano na przykład 1 000 000 m² folii, walce zachowywały się normalnie.

We wszystkich doświadczeniach uzyskano w porównaniu ze stosowaniem znanych emulsji zadziwiająco duże wydłużenie, wynoszące do 90%. Ta

wyjątkowo duża możliwość redukcji wymaga nieznacznie wyższej mocy napędowej niż moc potrzebna przy mniejszych wydłużeniach z innymi smarami. Nadzwyczaj duże wydłużenia są bardziej wyraźne, jeżeli porówna się je na przykład z danymi opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 192 758, według których przy użyciu nie wyszczególnionych emulsji oleju w wodzie uzyskuje się wydłużenia wynoszące 24—58%.

Polibuteny działają jako hydrodynamiczne smarujące tworzywo błonotwórcze. Korzystnie emulsje według wynalazku zawierają mieszaniny poliizobutenów o średnim ciężarze cząsteczkowym, oznaczanym przez pomiar osmometryczny, na przykład 460 albo 320, przy czym na 1000 części wagowych emulsji stosuje się zwłaszcza 9—70 części wagowych poliizobutenów 460 i albo 5—40 części wagowych poliizobutenów 320.

Jeżeli nie przestrzega się wyżej podanych zakresów stężeń obydwu wyróżniających się hydrodynamicznych substancji błonotwórczych, to znaczy obydwu polibutenów, wówczas przy walcowaniu aluminium otrzymuje się znacznie mniejszy spadek grubości taśmy. Przy za małej zawartości polibutenu podczas walcowania, przy użyciu emulsji do walcowania na zimno, następuje wydzielanie wodoru, natomiast przy zbyt dużej zawartości polibutenu emulsja do walcowania na zimno jest nietrwała i rozdziela się na fazę organiczną pływającą i fazę wodną. W związku z tym, że faza organiczna zawierająca polibuten tworzy błonę, eliminuje się możliwość powstawania rdzy na stalowych walcach. Nie trzeba stosować dodatkowych inhibitorów zapobiegających powstawaniu rdzy, które mogą wyczerpać się w ciągu krótkiego okresu czasu.

Do utworzenia warstwy reakcyjnej korzystnym estrem kwasu alkilomonokarboksylowego jest laurynian butylu, a zwłaszcza ester n-butyłowy kwasu laurynowego, który stosuje się korzystnie w ilości 15—30 części wagowych na 1000 części wagowych emulsji.

Jeżeli do emulsji zamiast laurynianu butylu użyje się inną substancję tworzącą warstwę reakcyjną, jak na przykład stearynian butylu, alkohol lauryłowy albo butandiol, wówczas przy walcowaniu taśmy aluminiowej z tego rodzaju emulsją o składzie nie odpowiadającym emulsji według wynalazku uzyskuje się znacznie mniejszy spadek grubości, a poza tym często obserwuje się obniżenie jakości powierzchni.

Taśmy i folie otrzymane z walcowania przy użyciu emulsji według wynalazku wykazują przy następnej obróbce cieplnej znakomite zachowanie się podczas żarzenia, to znaczy możliwe jest wyżarzanie bez płam.

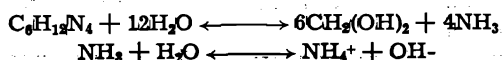
Kinematyczną lepkość fazy organicznej można dobrze kontrolować i zmieniać bez wpływu na zachowanie się podczas żarzenia.

Jako emulgatory polioksyetylenowane oleiniany sorbitanu korzystnie stosuje się polioksyetylenowany sześciocoleinian sorbitu, polioksyetylenowane estry sorbitanu i mieszaniny kwasów tłuszczowych i żywicznych albo polioksyetylenowany monoolei-

nian sorbitanu. Te substancje, dodaje się korzystnie w ilości 10–20 części wagowych na 1000 części wagowych emulsji.

Jeżeli do wytwarzania emulsji zastosuje się emulgator, nie odpowiadający typowi związków stosowanych według wynalazku, to znaczy polioksyetylenowanym oleinianom sorbitanu, wówczas pomimo obecności inhibitora zapobiegającego wydzielaniu się wodoru, na przykład kwasu olejowego, przy stosowaniu emulsji do walcowania w czasie procesu walcowania wydziela się w prześwicie walców wódór z wody emulsji. To wydzielanie wodoru prowadzi, jak już podano wyżej, do kruchości wodorowej powierzchni stalowych walców roboczych.

Sześciometylenocztveroamina, czyli urotropina, stosowana jako substancja buforowa w ilości 5–20 części wagowych na 1000 części wagowych emulsji dejonizowanej wody, działa jako stabilizator emulsji do walcowania na zimno i ustala wartość pH emulsji przez reakcję równowagi hydrolizy



Ślady uwolnionego drogą hydrolizy formaldehydu działają jednocześnie jako środek grzybobójczy i bakterio-bójczy względnie jako trucizna komórkowa mikroorganizmów, dzięki czemu emulsja jest zakonserwowana. Zastąpienie sześciometylenocztveroaminy innymi układami buforowymi, zwłaszcza nieorganicznymi, takimi jak bufor boranowy, fosforanowy itd., może powodować nietrwałość emulsji do walcowania na zimno i prowadzić do wydzielania wodoru podczas walcowania. Podobne niepożądane efekty można zaobserwować przy użyciu stabilizatorów organicznych takich jak poliwinylpirolidony, kopolimery eteru metylowowinyloowego z bezwodnikiem kwasu maleinowego itd.

Ze względu na to, że przy walcowaniu aluminium następuje ścieranie się go, przy czym subtelnie rozdrobnione cząstki przechodzą do pomocniczego środka walcowania, jakim jest emulsja, konieczne jest oczyszczanie tego środka.

To zanieczyszczenie środka pomocniczego do walcowania stanowi z reguły popiół tlenkowy. Pozostałość popiołowa jest miarą zanieczyszczenia emulsji do walcowania na zimno. Zawartość popiołu tlenkowego w świeżej emulsji do walcowania na zimno według wynalazku wynosi około 0,0002%. Emulsję do walcowania na zimno można tak długo używać bez oczyszczania aż zawartość popiołu tlenkowego w niej wyniesie około 0,045%, co odpowiada zużyciu 1 litra emulsji na około 210 m² powierzchni aluminium.

Gdy stopień wymienionego wyżej zanieczyszczenia osiągnie około 0,045%, oddziela się automatycznie starty materiał razem z częścią fazy olejowej emulsji do walcowania na zimno. Na emulsji pływa wówczas mała ilość fazy olejowej, która zawiera całość startego materiału. Tę część oleju usuwa się z powierzchni emulsji w pojemniku obiegu emulsji do walcowania na zimno za po-

mocą oddzielną tłuszczu, albo urządzenia ssącego i zbiera, a następnie oddziela w wirówce talerzowej od możliwego udziału wody. Odwodnioną, a wzbogaczoną w starty materiał fazę olejową oddziela się następnie od startego materiału w wirówce komorowej. Tak oczyszczoną, klarowną fazę olejową zawraca się do obiegu emulsji do walcowania na zimno za pomocą urządzenia emulgującego. Tak postępując można przez długi okres czasu utrzymać w emulsji do walcowania na zimno poziom popiołu tlenkowego 0,04–0,05%. Przy walcowaniu tego rodzaju zregenerowaną emulsją uzyskuje się duże wydłużenia przy doskonałej powierzchni aluminium.

Emulsję do walcowania na zimno kontroluje się analitycznie w ten sposób, że składniki jej z wyjątkiem sześciometylenocztveroaminy i startego aluminium rozdziela się za pomocą chromatografii cienkowarstwowej na żelu krzemionkowym i oznacza ilościowo w prosty sposób. Sześciometylenocztveroaminę oznacza się acydymetrycznie w fazie wodnej po uprzednim oddzieleniu fazy olejowej za pomocą siarczanu sodowego w temperaturze 80°C do oznaczenia całkowitej zawartości oleju. Starte aluminium oznacza się przez ustalenie zawartości popiołu tlenkowego w emulsji do walcowania na zimno.

Zużytą emulsję niszczy się we względnie prosty sposób, a mianowicie zadaje się ją chlorkiem wapniowym i miesza, przy czym chlorek wapniowy stosuje się w ilości około 2 g na 1 litr emulsji. Im wyższa jest temperatura emulsji do walcowania na zimno w rozdzielaczu, tym szybciej emulsja rozdziela się na fazę olejową i fazę wodną. Emulsja według wynalazku jest zupełnie nieszkodliwa dla otoczenia, gdyż podczas procesu walcowania ulatnia się tylko ekologicznie nieszkodliwa para wodna, a substancje organiczne praktycznie nie parują.

Również pod względem ekonomicznym emulsja według wynalazku jest bardzo korzystna, gdyż koszt wytwarzania jej można porównać mniej więcej z kosztem produkcji środków do walcowania na zimno na bazie nafty. Ale dzięki większemu wydłużeniu przy takim samym albo mniejszym zużyciu energii przy stosowaniu emulsji według wynalazku znacznie mniejsze są koszty inwestycyjne i koszty robocizny.

Przykłady wykonania, które przeprowadzono na niezależnej walcierce czterowalcowej, pokazują szczególnie typowe kolejne zmniejszenie grubości przy procesie walcowania na zimno taśmy aluminiowej przy użyciu emulsji według wynalazku.

Przykład I. W celu wytworzenia emulsji do walcowania na zimno miesza się w temperaturze pokojowej w zwykły sposób następujące składniki organiczne:

laurylamin butylu	25 części wagowych
Poliizobuten 460	15 części wagowych
Poliizobuten 320	10 części wagowych
Polioksyetylowany	
sześciocoleinian sorbitu	10 części wagowych
Kwas olejowy	10 części wagowych
Sześciometylenocztveroamina	10 części wagowych

80 części wagowych otrzymanej fazy organicznej zadaje się 920 częściami wagowymi dejonizowanej wody. Przez przerobienie obydwu faz w urządzeniu emulgującym otrzymuje się emulsję o następujących danych fizyko-chemicznych:

wartość pH w temperaturze 60°C 6,80
przewodnictwo w temperaturze 60°C 1,4 mS x
oddzielająca się faza olejowa 6,75%
kinematyczna lepkość emulsji
w temperaturze 60°C 0,733 cst

kinematyczna lepkość fazy olejowej
w temperaturze 60°C 10,93 cst
zawartość popiołu tlenkowego
w emulsji 0,0001%

5

Przy zastosowaniu tej emulsji do walcowania na zimno bada się właściwości walcowanego materiału przy spadkach grubości przedstawionych w tablicy 1.

10

Wszystkie walcowane taśmy posiadają powierzchnię o doskonałej jakości.

Tablica 1

Numer próby	Metal	Grubość początkowa	Grubość po 1. przejściu	Grubość po 2. przejściu	Grubość po 3. przejściu
1	Al 99,5	0,700 mm	0,160 mm	0,050 mm	0,035 mm
2	Al 99,5	0,700 mm	0,120 mm	0,040 mm	
3	Al 99,5	0,330 mm	0,075 mm	0,027 mm	
4	Al 98,7	0,700 mm	0,135 mm	0,050 mm	
5	Al 98,7	0,700 mm	0,160 mm	0,075 mm	
6	Al 98,7	0,700 mm	0,090 mm		

Przykład II. W sposób podany w przykładzie I wytwarza się emulsję do walcowania na zimno przy użyciu następujących składników organicznych:

laurynian butylu 25 części wagowych
Poliizobuten 460 27 części wagowych
Poliizobuten 320 18 części wagowych
Polioksyetylowany sześciocoleinian sorbitu 10 części wagowych
Kwas olejowy 10 części wagowych
Sześciometylenoczeroamina 10 części wagowych

15

wartość pH w temperaturze 60°C 6,20
przewodnictwo w temperaturze 60°C 1,8 mS
oddzielająca się faza olejowa 9,0%
kinematyczna lepkość emulsji
w temperaturze 60°C 0,761 cst
kinematyczna lepkość fazy olejowej
w temperaturze 60°C 19 cst
zawartość popiołu tlenkowego
w emulsji 0,0002%

20

Emulsja ta posiada następujące dane fizyko-chemiczne:

Otrzymana emulsja do walcowania na zimno daje przedstawione w tablicy 2 spadki grubości walcowanej taśmy.

Tablica 2

Numer próby	Metal	Grubość początkowa	Grubość po 1. przejściu	Grubość po 2. przejściu	Grubość po 3. przejściu
1	Al 99,5	0,700 mm	0,100 mm	0,024 mm	0,025 mm 0,023 mm
2	Al 99,5	0,200 mm	0,060 mm	0,024 mm	
3	Al 99,5	0,700 mm	0,200 mm	0,050 mm	
4	Al 99,5	0,700 mm	0,140 mm	0,060 mm	
5	Al 99,5	0,700 mm	0,140 mm	0,025 mm	
6	Al 98,7	0,700 mm	0,110 mm	0,027 mm	

Również w tym przykładzie wszystkie zwalcowane taśmy aluminiowe posiadają powierzchnię doskonałej jakości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Emulsja oleju w wodzie do walcowania na zimno metali lekkich, zwłaszcza aluminium, **znamienna tym**, że na 1000 części wagowych zawiera

60

10—50 części wagowych estru kwasu alkilomonokarboksylowego, 5—70 części wagowych polibutenów, 5—20 części wagowych polioksyetylenowanych oleinianów sorbitanu, 5—25 części wagowych nienasyconych kwasów alkilomonokarboksylowych o długim łańcuchu i 1—25 części wagowych sześciometylenoczeroaminy, środek grzybobójczy i bakterio-bójczy, a resztę stanowi dejonizowana woda.

65

2. Emulsja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako ester kwasu alkilomonokarboksylowego zawiera laurynian butylu.

x jednostka przewodnictwa „simens”

3. Emulsja według zastrz. 2, **znamienna tym**, że zawiera 15—30 części wagowych laurynianu butylu.

4. Emulsja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera mieszaniny poliizobutenów o średnim ciężarze cząsteczkowym, oznaczanym przez pomiar osmometryczny, wynoszącym 460 i 320.

5. Emulsja według zastrz. 4, **znamienna tym**, że zawiera 9—70 części wagowych poliizobutylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym około 460 i 5—40 części wagowych poliizobutylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym około 320.

6. Emulsja według zastrz. 5, **znamienna tym**, że zawiera 15—27 części wagowych poliizobutylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 460 i 10—15 części wagowych poliizobutylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 320.

7. Emulsja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako emulgator zawiera polioksyetylenowany sze-

ściioleinian sorbitu, polioksyetylenowany monooleinian sorbitanu i/albo polioksyetylenowane estry sorbitanu i mieszaniny kwasów tłuszczowych i żywicznych.

5 8. Emulsja według zastrz. 7, **znamienna tym**, że zawiera 10—20 części wagowych co najmniej jednego polioksyetylenowanego oleinianu sorbitanu.

10 9. Emulsja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako nienasycone kwasy alkilomonokarboksylowe o długim łańcuchu zawiera kwas olejowy, linolowy i/albo linolenowy.

10. Emulsja według zastrz. 9, **znamienna tym**, że zawiera 8—20 części wagowych kwasu olejowego, linolowego i/albo linolenowego.

15 11. Emulsja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera jako stabilizator, środek grzybobójczy i bakteriobójczy 5—20 części wagowych sześciometylenoczteroaminy.