

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-351452
(P2004-351452A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int.Cl.⁷

B 21 C 9/00
C 10 M 103/06
C 10 M 105/24
C 10 M 105/26
C 10 M 105/28

F 1

B 21 C 9/00
C 10 M 103/06
C 10 M 105/24
C 10 M 105/26
C 10 M 105/28

テーマコード(参考)

K 4 E 0 9 6
A 4 H 1 O 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-151086 (P2003-151086)

(22) 出願日

平成15年5月28日 (2003.5.28)

(71) 出願人 000162076

共栄社化学株式会社
大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12
号 サンマリオン大阪ビル

(74) 代理人 100088306

弁理士 小宮 良雄

(74) 代理人 100126343

弁理士 大西 浩之

(72) 発明者 前田 和樹

奈良県奈良市西九条町5丁目2番地の5
共栄社化学株式会社奈良研究所内

(72) 発明者 奥山 啓嗣

奈良県奈良市西九条町5丁目2番地の5
共栄社化学株式会社奈良研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】塑性加工前処理剤

(57) 【要約】

【課題】ホウ素、リン、フッ素のような元素を含まず、金属原材に適度な潤滑性や防錆性を付与できる塑性加工前処理剤を提供する。

【解決手段】塑性加工前処理剤は、少なくとも1価および/または3価の金属イオンと、2価の金属イオンと、水酸化物イオンとで複水酸化物層を形成し、有機酸をその層間にインターラートしている層状複水酸化物が、含有されている。有機酸は、 $R^1 - COOH$ 、 $R^2 - SO_3H$ 、および/または $HOOC - R^3 - COOH$ である。

【選択図】 なし。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも 1 値および / または 3 値の金属イオンと、2 値の金属イオンと、水酸化物イオンとで複水酸化物層を形成し、有機酸をその層間にインタークレートしている層状複水酸化物が、含有されていることを特徴とする塑性加工前処理剤。

【請求項 2】

有機酸が、 $R^1 - COOH$ (R^1 - は炭素数 1 ~ 24 のアルキル基、炭素数 2 ~ 24 のアルケニル基、無置換またはアルキル基置換フェニル基のいずれか)、 $R^2 - SO_3 H$ (R^2 - は R^1 - に同じ)、および / または $HOOC - R^3 - COOH$ (- R^3 - は炭素数 0 ~ 24 のアルキル基、炭素数 2 ~ 24 のアルケニル基、無置換またはアルキル基置換フェニレン基のいずれか) であることを特徴とする請求項 1 に記載の塑性加工前処理剤。 10

【請求項 3】

前記 1 値の金属イオンが Li^+ 、前記 2 値の金属イオンが Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、前記 3 値の金属イオンが Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} であることを特徴とする請求項 1 に記載の塑性加工前処理剤。 20

【請求項 4】

硫酸カリウム、展着助剤、および / または分散剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の塑性加工前処理剤。

【請求項 5】

前記層状複水酸化物が、水および / または有機溶媒に懸濁していることを特徴とする請求項 1 に記載の塑性加工前処理剤。 20

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、引抜加工等の塑性加工を施す金属原材に用いられる塑性加工前処理剤に関するものである。 30

【0002】**【従来の技術】**

鉄、鋼、ステンレス鋼の金属原材は、引抜加工やプレス加工のような塑性加工が施され、成形製品になる。 30

【0003】

金属原材は、その表面金属酸化被膜の酸洗浄や機械的研削の後、適度な潤滑性や防錆性を付与したり塑性加工し易くしたりするためにリン酸塩、ホウ酸塩、フッ素樹脂、石灰石鹼、シュウ酸塩等を含む塑性加工前処理剤により予め被膜形成され、必要に応じ潤滑剤存在下、塑性加工される。例えば、特許文献 1 にリン酸塩等を含む前処理剤、特許文献 2 にホウ酸塩を含む前処理剤、特許文献 3 に金属石鹼を含む前処理剤が開示されている。 40

【0004】**【特許文献 1】特開平 6 - 212444 号公報****【特許文献 2】特開 2000 - 345361 号公報****【特許文献 3】特開昭 63 - 69889 号公報****【0005】**

リン酸塩、ホウ酸塩、フッ化樹脂等は作業環境の悪化や自然環境の汚染を引き起こすおそれがあるのでそれらを含まず、また潤滑性や防錆性に一層優れた前処理剤が望まれていた。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、ホウ素、リン、フッ素のような元素を含まず、金属原材に適度な潤滑性や防錆性を付与できる塑性加工前処理剤を提供することを目的とする。 50

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するためになされた本発明の塑性加工前処理剤は、少なくとも1価および/または3価の金属イオンと、2価の金属イオンと、水酸化物イオンとで複水酸化物層を形成し、有機酸をその層間にインターフェートしている層状複水酸化物が、含有されている。

【0008】

この塑性加工前処理剤は、ホストである層状複水酸化物の機械的強度・耐熱性と、ゲストである有機酸の潤滑性とを併せ持ち、耐極圧性と展着性とに優れた被膜を金属原材上に形成させる。

【0009】

有機酸は、 R^1-COOH (R^1 -は炭素数1~24のアルキル基、炭素数2~24のアルケニル基、無置換またはアルキル基置換フェニル基のいずれか)で示されるモノカルボン酸であることが好ましく、より具体的にはステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸が挙げられる。有機酸は、 R^2-SO_3H (R^2 -は R^1 -と同じ)で示されるモノスルホン酸であってもよく、より具体的にはドデシル硫酸、ドデシルベンゼン硫酸が挙げられる。また有機酸は、 $HOOC-R^3-COOH$ (- R^3 -は炭素数0~24のアルキル基、炭素数2~24のアルケニル基、無置換またはアルキル基置換フェニレン基のいずれか)であってもよく、より具体的にはシュウ酸、マレイン酸、フマル酸が挙げられる。

【0010】

1価の金属イオンが Li^+ 、前記2価の金属イオンが Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、または Mn^{2+} 、前記3価の金属イオンが Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、または Co^{3+} であると好ましい。複水酸化物層は、これらイオンと水酸化物とから形成され、中でも Mg^{2+} と Al^{3+} と水酸化物イオンとから形成されていると一層好ましい。

【0011】

塑性加工前処理剤は、硫酸カリウムを含んでいてもよく、展着助剤、分散剤、防錆剤のような添加剤を含んでいてもよい。硫酸カリウムや添加剤は、層状複水酸化物100重量部に対し、0.05~138重量部含まれていることが好ましい。

【0012】

展着剤や分散剤は、イソブチレン/無水マレイン酸コポリマー、アルキルポリオキシエチレンエーテルカルボン酸、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸/マレイン酸共重合体、アクリル酸/スルホン酸モノマー共重合体、ポリビニルピロリドン、ヘキサエチレングリコール(HEG)、ベントナイトが好ましい。中でもイソブチレン/無水マレイン酸コポリマー、アルキルポリオキシエチレンエーテルカルボン酸、アラビアゴム、ベントナイトであると一層好ましい。

【0013】

この塑性加工前処理剤は、例えば1価および/または3価の金属の水溶性塩と、2価の金属の水溶性塩または2価の金属の酸化物と、有機酸および/またはその金属塩とを、アルカリ性の水中で混合した後、生成した層状複水酸化物を分取して、得られるものである。

【0014】

塑性加工前処理剤は、粉末のままであってもよいが、層状複水酸化物が水および/または有機溶媒で希釈され懸濁された処理液にされていると好ましい。水で希釈されていると一層好ましい。固体分3~30%好ましくは5~15%となるよう水で希釈されているとなお一層好ましい。

【0015】

この前処理剤を用いた塑性加工前処理方法は、例えば、この処理液を塗布、噴霧、浸漬によって、金属材料と接触させた後、乾燥するというものである。処理液を温度60以上で金属材料と接触させると好ましい。金属原材は、例えば鉄、鋼、ステンレス鋼が挙げられる。中でも、特にステンレス鋼が適当である。

10

20

30

40

50

【0016】

この塑性加工前処理剤は、簡便に製造でき、安全で環境を汚染しないものである。

【0017】

【実施例】

以下、本発明の塑性加工前処理剤の実施例を詳細に説明する。

【0018】

先ず、層状複水酸化物を合成した。

【0019】

(合成例)

滴下漏斗、攪拌機、冷却管、pHメーターを備えた四つ口フラスコに、工業用ステアリン酸（ステアリン酸65%、パルミチン酸35%の混合物）5.21g、およびイオン交換水29.5gを入れ、これを70℃に加熱しながら、48%水酸化カリウム水溶液2.2gを加えてpH値10.81に調整したステアリン酸カリウム水溶液を調製した。硫酸マグネシウム水和物12.1gおよび硫酸アルミニウム14水和物5.7gの混合物を20.1gのイオン交換水に加え、これを70℃に加熱し溶解させた混合金属水溶液を調製した。ステアリン酸カリウム水溶液に、この混合金属水溶液を滴下しながら、その反応混合液のpH値が8~11になるように隨時48%水酸化カリウム水溶液にて調整し、75~80℃で保持して攪拌し混和した。滴下終了後、75~80℃で6時間熟成を行なった。熟成後、生成した沈殿物を濾過し、イオン交換水で洗浄し、常温で乾燥すると、層間にインターパートされた有機酸を有する層状複水酸化物が、13.2g得られた。この層状複水酸化物に含有されるMg²⁺およびAl³⁺を原子吸光度分析法により定量した。また、この層状複水酸化物に含有される有機酸は、酸分解法により定量した。なお、酸分解法とは、試料を5g量り取り、容量200mLの標線付きメスフラスコに入れ、次いで沸騰石を二、三個入れ、水を50mL加え、更に白塩酸（濃塩酸）を50mL加えて加熱沸騰させ、油分の分離を確認した後、油分が標線部に入るよう温度約80℃で濃度約5%の食塩水を加え、標線上下の数値差から油分量を測定するというものである。

【0020】

その結果、層間に有機酸を有する層状複水酸化物は、

Mg_{2.6}Al_{1.0}(OH)_{7.2}(Stearate)_{1.0}·3.5H₂Oという組成式で示されるものであると同定された。

【0021】

実施例1および2は、本発明を適用する塑性加工前処理剤を調製した例である。比較例1~4は本発明を適用外の金属石鹼製塑性加工前処理剤の調製例である。

【0022】

(実施例1)

合成例1で得た層状複水酸化物100重量部に、添加剤として硫酸カリウム138重量部、イソブチレン/無水マレイン酸コポリマー24重量部、アルキルポリオキシエチレンエーテルカルボン酸14重量部、アラビアゴム14重量部、ベントナイト0.05重量、およびアクリル/マレイン酸共重合体の水酸化カリウム中和物0.05重量部を加え、固形分として10%となるように水で希釈し、常温でホモミキサーにより均一にミキシングし、処理剤を得た。

【0023】

(実施例2)

合成例1で得られた層状複水酸化物100重量部に、イソブチレン/無水マレイン酸コポリマー24重量部、アルキルポリオキシエチレンエーテルカルボン酸14重量部、アラビアゴム14重量部、ベントナイト0.05重量部、およびアクリル/マレイン酸共重合体の水酸化カリウム中和物0.05重量部を加え、固形分として10%となるように水で希釈し、常温でホモミキサーにより均一にミキシングし、処理剤を得た。

【0024】

(比較例1)

10

20

20

30

40

50

ステアリン酸マグネシウム 100 重量部、ステアリン酸アルミニウム 57 重量部、および硫酸カリウム 138 重量部の混合物に、実施例 1 と同じ重量比の添加剤を加え、固体分として 10 % となるように水で希釈し、常温でホモミキサーにより均一にミキシングし、処理剤を得た。

【0025】

(比較例 2)

ステアリン酸マグネシウム 100 重量部、硫酸カリウム 138 重量部の混合物に、実施例 1 と同じ重量比の添加剤を加え、固体分として 10 % となるように水で希釈し、常温でホモミキサーにより均一にミキシングし、処理剤を得た。

【0026】

(比較例 3)

ステアリン酸アルミニウム 100 重量部、硫酸カリウム 138 重量部の混合物に、実施例 1 と同じ重量比の添加剤を加え、固体分として 10 % となるように水で希釈し、常温でホモミキサーにより均一にミキシングし、処理剤を得た。

【0027】

(比較例 4)

ステアリン酸カルシウム 100 重量部、硫酸カリウム 138 重量部の混合物に、実施例 1 と同じ重量比の添加剤を加え、固体分として 10 % となるように水で希釈し、常温でホモミキサーにより均一にミキシングし、処理剤を得た。

【0028】

実施例 1 ~ 2、比較例 1 ~ 4 の処理剤を用いて、試験片に前処理である被膜処理を施し、その物性評価を行った。

【0029】

(被膜処理)

試験片は、SUS-304 製で $35 \times 50 \times 0.5$ mm の金属片であり、機械研磨などを施していないものである。実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 4 の処理剤の 150 ml を各々ビーカーに取り、温度 60 °C に加温し保温した。試験片を 1 枚毎、各ビーカー中の処理剤に 1 分間浸漬した後、取り出し、60 °C で 10 分間乾燥し、被膜を形成させた試験片を得た。

【0030】

(物性評価方法)

この被膜を形成させた試験片について、バーデンレーベン式往復摩擦摩耗試験機により物性評価を行った。試験条件は、荷重；49 N (5 kg)、摺動速度；20 mm/sec、摺動距離；10 mm、球形(材質)；10 mm (SUJ2) である。被膜が破断するまでの摺動回数を計測した。その摩擦摩耗試験の結果を、図 1 に示す。

【0031】

図 1 から明かなるとおり、実施例 1、2 で得た処理剤は、比較例 1 ~ 4 で得た処理剤に比べて、摩擦係数が低く、被膜が破断するまでの摺動回数が多かった。したがって、耐極圧性および展着性に優れるものであることが確認された。

【0032】

(発明の効果)

以上、詳細に説明したように本発明の塑性加工前処理剤を用いると、引抜加工等の塑性加工を施す金属原材に、優れた防錆性、潤滑性、耐極圧性および展着性を有する被膜を簡便かつ堅固に形成させることができる。

【0033】

予めこの前処理剤で被膜が形成された鉄、鋼、ステンレス鋼等金属原材は、円滑に、引抜加工やプレス加工等の塑性加工が施される。また、必要に応じて用いられる乾式、水溶性または油性の潤滑剤との被膜とが馴染み易いので、一層潤滑性が向上する。

【0034】

この前処理剤は、ホウ素、リン、フッ素元素を含まないので、作業環境の悪化や自然環境

10

20

30

40

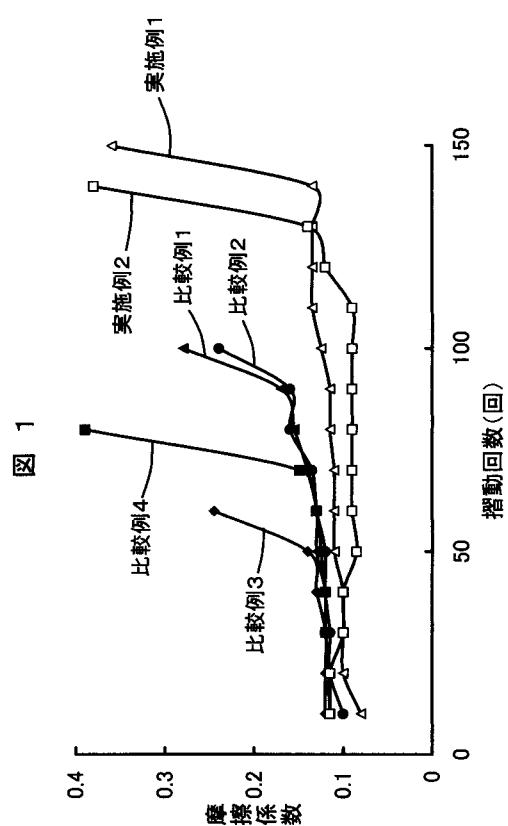
50

の汚染を引き起こさず、安全である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用する塑性加工前処理剤、および本発明を適用外の塑性加工前処理剤で被膜を形成させた金属片の摩擦摩耗試験の結果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 10M 105/30	C 10M 105/30	
C 10M 105/72	C 10M 105/72	
C 10M 125/22	C 10M 125/22	
C 10M 173/02	C 10M 173/02	
// C 10N 10:02	C 10N 10:02	
C 10N 10:04	C 10N 10:04	
C 10N 10:06	C 10N 10:06	
C 10N 10:08	C 10N 10:08	
C 10N 10:14	C 10N 10:14	
C 10N 10:16	C 10N 10:16	
C 10N 40:20	C 10N 40:20	Z

(72)発明者 藤井 謙三

奈良県奈良市西九条町5丁目2番地の5 共栄社化学株式会社奈良研究所内

F ターム(参考) 4E096 EA03 JA01 JA08

4H104 AA01Z AA18C BB16A BB18A BB22A BB23A BG06A EB07 FA01 FA02
FA03 FA04 FA07 FA08 PA21 RA02