



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86105685.1

⑪ Int. Cl. 4: C 10 M 111/04
//(C10N40/24, 50:02),
(C10M111/04, 105:58, 105:74,
107:00, 107:26)

⑭ Anmeldetag: 24.04.86

⑬ Priorität: 01.05.85 JP 94470/85

⑬ Anmelder: NIHON PARKERIZING CO., LTD.
15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.11.86 Patentblatt 86/45

⑭ Erfinder: Nagae, Yoshio NIHON PARKERIZING CO., LTD.
15-1, Nihonbashi, 1-Chome
Chuo-Ku Tokyo 103(JP)

⑬ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR IT LI NL SE

⑭ Erfinder: Hetsugi, Koji NIHON PARKERIZING CO., LTD.
15-1, Nihonbashi, 1-Chome
Chuo-Ku Tokyo 103(JP)

⑮ Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung.

⑯ Vertreter: Rieger, Harald, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

⑯ Bei einem Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Metallen wird auf der Oberfläche der umzuformenden Metalle zunächst durch Auftrocknen einer wässrigen Lösung, die Polyethylenimin und ein thermoplastisches wasserlösliches Harz enthält, ein Film mit einem Schichtgewicht von 0,5 bis 15 g/m² (angegeben als Trockengewicht) erzeugt und anschließend auf diesen Film ein Schmieröl aufgebracht.

Vorzugsweise erzeugt man den Film durch Auftrocknen einer Lösung, die Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 100.000 und als thermoplastisches Harz modifiziertes Polyvinylacetat mit einem Verseifungsgrad von 70 % und mehr bei einem Gewichtsverhältnis von Polyethylenimin zu thermoplastischem Harz von 1 : 4 bis 1 : 0,67 enthält.

Als Schmieröl dient insbesondere ein Salz von primärem, sekundärem oder tertiärem Amin mit hochmolekularer organischer Säure oder ein organischer Phosphatester.

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Metallen durch Aufbringen eines Schmierstofffilmes.

Es ist bekannt, zur Erleichterung der Kaltumformung einen Schmierstofffilm auf der Metalloberfläche zu erzeugen, um dadurch Verschleiß und Reibung von Werkstücken bzw. Werkzeug zu reduzieren. Der Schmierstofffilm kann z. B. durch ein Schmieröl, dem ggf. Hochdruckadditive und/oder Viskositätsregler zugegeben sind, gebildet werden, wenn die Werkstücke einer relativ leichten Umformung unterworfen werden sollen. Bei Werkstücken mit beabsichtigter starker Umformung ist es hingegen üblich, zunächst ein in organischem Lösungsmittel gelöstes Harz als Schmierstoff zu applizieren und dann ein Schmieröl aufzubringen.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Einsatzmöglichkeiten von Metallen zunehmend vielfältiger werden, entstehen gewisse Probleme, wenn mit herkömmlichen Schmierschichten versehene Metalle in nicht von vornherein vorhersehbarer Weise schweren Umformungen unterworfen werden sollen. Darüberhinaus sind die mit üblicherweise organischem Lösungsmittel verdünnten Schmiermittel in sofern nachteilig, als nach der Umformung der Schmierfilmrest nicht in einfacher Weise mit Hilfe eines alkalischen Reinigers entfernt werden kann, sondern Arbeitsplatz und Umwelt beeinträchtigende organische Lösungsmittel erforderlich sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, die den bekannten, insbesondere vorgenannten Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung anhaftenden Nachteile zu beseitigen und ein Verfahren bereit zu stellen, daß auch schwere Umformungen zuläßt und bei dem Schmierfilmreste in einfacher Weise mit alkalischen Reinigern entfernt werden können.

Die Aufgabe wird gelöst, in dem das Verfahren der Eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man auf die Oberflächen der umzuformenden Metalle zunächst durch Auftröcknen einer wässrigen Lösung, die Polyethylenimin und ein thermoplastisches wasserlösliches Harz enthält, einen Film mit einem Schichtgewicht von $0,5-15 \text{ g/m}^2$ (angegeben als Trockengewicht) erzeugt und anschließend auf diesen Film ein Schmieröl aufbringt.

Das innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzende Polyethylenimin besitzt in der Regel in Folge primärer, sekundärer und tertiärer Amingruppen eine verzweigte Struktur. Das Molekulargewicht sollte im Bereich von 1.000 bis 100.000, vorzugsweise im Bereich von 30.000 bis 100.000 liegen. Wenn das Molekulargewicht unter 1.000 ist, ist die Zähigkeit des erzielbaren Filmes vergleichsweise gering, so daß bei der Kaltumformung ein Filmbruch auftreten kann. Bei einem Molekulargewicht über 100.000 sind zwar die Schmiereigenschaften des Schmierfilms unverändert gut, jedoch wird durch die hohe Viskosität des Filmbildners die Handhabung erschwert.

Das thermoplastische Harz kann beispielsweise Polyacrylsäureester, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon oder ein Copolymer von Äthylenimin und anderen

Vinylverbindungen, wie von verseiftem Polyvinylacetat, sein. Andere mit Ethylenimin copolymerisierbare Vinylverbindungen sind beispielweise Vinylacetat, Styrol, Metylvinyläther, Acrylamid, Vinylpyrrolidon und dergleichen. Vorzugsweise besteht das thermoplastische Harz aus modifiziertem Polyvinylacetat, insbesondere einem solchen mit einem Verseifungsgrad von 70% oder mehr.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin den Schmierstofffilm durch Auftrocknen einer Lösung zu erzeugen, in der das Gewichtsverhältnis von Polyethylenimin zu thermoplastischem Harz 1 : 4 bis 1 : 0,67 beträgt.

Schließlich kann es - je nach Art der vorgesehenen Kaltumformung - von Vorteil sein, der den Schmierstofffilm bildenden Lösung Festschmierstoffe, wie Graphit, Molybdändisulfid, Talk, Teflon, Bornitrid, Kalziumkarbonat, Melamin-/Cyanursäure-Addukte und dgl. zuzusetzen.

Das in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Filmgewicht ist insofern von Bedeutung als mit einem Schichtgewicht unter $0,5 \text{ g/m}^2$ ein nur unzureichendes Schmiervermögen erzielbar ist und in extremen Verformungsfällen ein Fressen zwischen Werkzeug und Werkstück auftreten kann. Sofern das Schichtgewicht 15 g/m^2 übersteigt, wird der Schmierstoff vom Umformwerkzeug oder dem Ziehstein abgestreift und dadurch die Umformvorrichtung verunreinigt.

Besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn in weiterer vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ein Film mit einem Schichtgewicht von 0,5 bis 3 g/m^2 im

Falle einer leichten nachfolgenden Kaltumformung, z. B. durch Tiefziehen oder Walzen, bzw. von 5 bis 10 g/m² im Falle einer schweren nachfolgenden Kaltumformung, z.B. durch Draht- oder Rohrzug oder Kaltfließpressen, erzeugt wird.

Der in der ersten Stufe aufgebrachte Schmierfilm hat zusätzlich die Fähigkeit, die Metallocberfläche aus Eisen oder Stahl vor Korrosion zu schützen, so daß die auf diese Weise behandelten Artikel bedenkenlos gelagert werden können.

Das in der zweiten Stufe aufzubringende Schmieröl ist konventioneller Art und kann Fette, Öle oder Mineralöle als Basis enthalten. Die Dicke der Schmierölschicht sollte 0,5 bis 5 $\mu\text{m}/\text{m}^2$ betragen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird auf den zunächst erzeugten Film als Schmieröl ein Salz von primärem, sekundären oder tertiärem Amin mit hochmolekularer organischer Säure oder ein organischer Phosphatester aufgebracht. Darin sollte das aliphatische Amin eine Kohlenstoffkette von 8 bis 22 C-Atomen aufweisen. Als hochmolekulare Säuren kommen insbesondere Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen und polymerisierte Fettsäuren, z.B. dimere Fettsäuren, in Betracht. Der Phosphatester kann ein Alkylester mit 12 bis 30 C-Atomen oder ein Polyoxyäthylenalkylphosphorsäureester sein. Wenn die Kaltumformung im Walzen besteht und neben der Schmierwirkung des Schmieröls auch eine Kühlwirkung erwünscht ist, kann das Schmieröl als wässrige Emulsion eingesetzt werden.

Durch Zusatz eines Bariumsalzes von Petroleumsulfonat kann der Korrosionsschutz des zu verformenden Metalles - insbesondere aus Eisen oder Stahl - weiterhin verbessert werden.

Die wässrige Lösung gemäß der ersten Stufe kann auf übliche Weise z. B. durch Tauchen, Spritzen, Aufbürsten, Fluten oder Rollenauftrag appliziert werden. Die Auf trocknung erfolgt an der Luft, zweckmäßigerweise mit Warmluft. Anschließend wird das Schmieröl aufgebracht. Auch dies geschieht auf herkömmliche Weise.

Bei speziellen Verfahren der Kaltumformung, z.B. beim Tiefziehen genügt es mitunter, lediglich eine Seite der Metallocberfläche mit der Polyäthylenimin und thermoplastisches Harz enthaltenden Lösung in Kontakt zu bringen und demzufolge nur auf dieser Oberfläche einen Schmierfilm aufzutrocknen. Das Schmieröl wird jedoch auf beiden Seiten aufgebracht.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es Energie zu sparen, den Prozess der Vorbereitung der Metallocberflächen zu vereinfachen und umweltschonend zu arbeiten. Der in der ersten Stufe aufgebrachte Film haftet fest auf der Metallocberfläche, so daß ein Abstreifen beim Kontakt zwischen Werkzeug und Werkstück in der ersten Phase des Kaltumformungsprozesses unterbleibt. Bei der Umformung erwärmt sich das Werkstück bis auf Temperaturen von ca. 100 - 150°C infolge von Umformarbeit und Reibungswärme. Dabei plastifiziert sich der Schmierstofffilm und kann die auftretende Oberflächenvergrößerung ohne Filmbruch mitvollziehen.

Wie die der Konzeption der Erfindung vorangehenden Versuche gezeigt haben, wird der mit der Erfindung erzielte Vorteil nicht erreicht, wenn das Schmieröl der wässrigen Lösung von Polyäthylenimin und thermoplastischem Harz zugesetzt wird. In diesem Falle wird die Haftung des Filmes stark verringert mit dem Ergebnis, daß der Schmierfilm bei der Kaltumformung abgestreift wird.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert

Beispiele 1 bis 3

10 Gew.-%ige wässrige Lösungen unterschiedlicher Mischungen von Polyäthylenimin und modifiziertem Polyvinylacetat mit Mischungsverhältnissen gemäß Tabelle 1 wurden auf Stahlronden (90 mm Durchmesser; 0,8 mm Dicke; Stahlqualität SUS 304) mit einer Rakel aufgebracht, so daß nach Trocknung mit Heißluft von 100 °C ein Schichtgewicht von 5 g/m² resultierte.

Diese Schicht wurde mit einem Schmieröl versehen, das zu 90 Gew.-% aus Mineralöl und zu 10 Gew.-% aus Rapsöl bestand.

Anschließend erfolgte die Umformung der Ronden durch Tiefziehen. Hierzu diente die Testvorrichtung Modell Nr.TF 102-12 der Firma Tokyo Weighing and Testing Machine Mfg. Co.. Die Testbedingungen waren:

Faltenhalterdruck: 1 t
Stempelgeschwindigkeit: 200 mm/min.
äußerer Stempeldurchmesser: 40 mm
Schulterradius: 4 x Stempelradius
das Ziehverhältnis in Prozent = $(1 - D/D_0) \times 100$
wobei D_0 der Außendurchmesser der Ronde und
D der Außendurchmesser nach dem Ziehen ist.

Die Ergebnisse des Tiefziehens und hinsichtlich der Entfernbarekeit des restlichen Schmierfilmes sind in der Tabelle 3 aufgeführt. Zur Entfernung des Schmierfilmes wurden die gezogenen Werkstücke 20 Min. in einen auf 50°C erwärmten 3%-igen wässrigen Reiniger (Cleaner 4360 der Firma Nihon Parkerizing Co., Ltd.) getaucht. Danach wurde der Grad der Schmierfilmentfernung durch Benetzen mit Wasser ermittelt.

Tabelle 1

Harzkomponenten	Beispiel		
	1	2	3
a) Polyethylenimin *	30 Teile	40 Teile	60 Teile
b) modifiziertes Polyvinylacetat **	70 Teile	60 Teile	40 Teile
Verhältnis a : b	1:2.33	1:1.5	1:0.67

* Polyethylenimin: EPOMIN P-1000 (der Fa. Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.)
Molekulargewicht: 50.000 - 60.000
Viskosität: 400 - 900 Centipoise
(25°C)

** Modifiziertes
Polyvinylacetat: GOHSENOL NH 18 (der Fa. Nippon Synthetic Chemical Industrie Co., Ltd.)
Polymerisationsgrad: 1500 und mehr
Verseifungsgrad: 98 - 99 %

Beispiele 4 bis 7

In einer weiteren Versuchsserie wurden mit den Produkten und unter den Bedingungen der Beispiele 1 bis 3 beschichtete Ronden getestet. Lediglich das Verhältnis von Polyäthylenimin und modifiziertem Polyvinylacetat war verschieden und entsprach den Angaben gemäß Tabelle 2.

Tabelle 2

Harzkomponenten	Beispiele			
	4	5	6	7
a) Polyethylenimin *	5 Teile	10 Teile	70 Teile	95 Teile
b) modifiziertes Polyvinylacetat **	95 Teile	90 Teile	30 Teile	5 Teile
Verhältnis a : b	1:19	1:9	1:0,43	1:0,04

* Polyethylenimin: (wie bei Tabelle 1 definiert)

** Modifiziertes

Polyvinylacetat: (wie bei Tabelle 1 definiert)

Die erzielten Ergebnisse hinsichtlich Tiefziehbarkeit und Entfernbarekeit des restlichen Schmiermittels sind in Tabelle 3 angegeben.

Vergleichsversuch: Hierzu dienten die gleichen Stahlronden wie in den Beispielen 1 bis 7, jedoch wurde ein konventionelles Schmiermittel aufgebracht. Auch hierfür sind die Ergebnisse in Tabelle 3 aufgeführt.

Aus Tabelle 3 ergibt sich, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit hervorragenden Ergebnissen im Vergleich zum konventionellen Verfahren verbunden ist. Die besten Ergebnisse wurden mit der Verfahrensführung gemäß Beispiel 1 bis 3 erzielt, bei dem das Verhältnis von Polyäthylenimin zu thermoplastischem Harz im bevorzugten Bereich liegt. Aber auch bei den Ergebnissen, die gemäß Beisp. 4 bis 7 erhalten wurden und die einen Fertizug nicht erlaubten, ist die Überlegenheit gegenüber herkömmlichen Verfahren deutlich sichtbar. Schließlich zeigt Tabelle 3, daß bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens der nach der Umformung verbliebene Schmiermittelreste einwandfrei entfernbar waren, wohingegen es beim Vergleichsversuch kaum entfernt werden konnte.

Tabelle 3

Beispiel	Ziehergebnis Ziehverhältnis	Entfernbarkeit des Schmierfilmrestes
1	fertig gezogen (Ziehverhältnis 55,6 %)	o
2	fertig gezogen (Ziehverhältnis 55,6%)	o
3	fertig gezogen (Ziehverhältnis 55,6%)	o
4	20 %	o
5	16 %	o
6	14 %	o
7	16 %	o
Vergleichs- beispiel	9 %	x

o = vollständig entfernt

x = kaum entfernt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Metallen durch Aufbringen eines Schmierstofffilmes, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Oberfläche der umzuformenden Metalle zunächst durch Auftröcknen einer wässrigen Lösung, die Polyethylenimin und ein thermoplastisches wasserlösliches Harz enthält, einen Film mit einem Schichtgewicht von 0,5-15 g/m² (angegeben als Trockengewicht) erzeugt und anschließend auf diesen Film ein Schmieröl aufbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Film durch Auftröcknen einer Lösung erzeugt, die Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 100.000 enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Film durch Auftröcknen einer Lösung erzeugt, dessen thermoplastisches Harz aus modifiziertem Polyvinylacetat mit einem Verseifungsgrad von 70 % und mehr besteht.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den Film durch Auftröcknen einer Lösung erzeugt, in der das Gewichtsverhältnis von Polyethylenimin zu thermoplastischem Harz 1 : 4 bis 1 : 0,67 beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Film mit einem Schichtgewicht von 0,5 bis 3 g/m² im Falle einer

leichten nachfolgenden Kaltumformung, z. B. durch Tiefziehen oder Walzen, bzw. von 5 bis 10 g/m² im Falle einer schweren nachfolgenden Kaltumformung, z. B. durch Draht- oder Rohrzug oder Kaltfließpressen, erzeugt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man auf den zunächst aufgebrachten Film als Schmieröl ein Salz von primären, sekundärem oder tertiärem Amin mit hochmolekularer organischer Säure oder einen organischen Phosphatester aufbringt.