



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 135 193**  
**B1**

⑫

## **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**08.06.88**

②① Anmeldenummer: **84110944.0**

②② Anmeldetag: **13.09.84**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 M 141/12, C 10 M 161/00 //**  
**C10N40/20, (C10M141/12,**  
**125:10, 139:04), (C10M161/00,**  
**101:04, 125:10, 139:04)**

⑤④ **Schmiermittel für die Metallbearbeitung.**

③⑦ Priorität: **17.09.83 JP 170580/83**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.03.85 Patentblatt 85/13**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**08.06.88 Patentblatt 88/23**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR IT LI SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**FR-A-1 498 978**  
**US-A-2 697 072**  
**US-A-2 977 300**  
**US-A-3 879 305**

⑦③ Patentinhaber: **NIHON PARKERIZING CO., LTD., 15-1, 1-Chome, Nihonbashi, Chuo-ku Tokyo 103 (JP)**

⑦② Erfinder: **Nagae, Yoshio, NIHON PARKERIZING CO., LTD., 15-1, 1-Chome Nihonbashi Tokyo 103 (JP)**  
Erfinder: **Hetsugi, Kouji, NIHON PARKERIZING CO., LTD., 15-1, 1-Chome Nihonbashi Tokyo 103 (JP)**

⑦④ Vertreter: **Rieger, Harald, Dr., Reuterweg 14, D-6000 Frankfurt am Main (DE)**

**EP 0 135 193 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Schmiermittel für die Kaltbearbeitung von Metallen mit einem Gehalt an fetten Ölen und/oder Mineralölen und darin dispergiertem Kalziumkarbonat sowie dessen Anwendung auf die Kaltbearbeitung von Stahl, Edelstahl, Kupfer oder Zink.

Um bei der Kaltbearbeitung von Metallen die Reibung zwischen Metallformen und -werkzeugen und dem Werkstück sowie deren Abnutzung zu vermindern und die Kaltverschweißung zu verhindern, ist eine Schmierung erforderlich.

Bisher wurde bei der verformenden Bearbeitung von Eisen und Stahl, insbesondere bei hoher Verformungsarbeit, hauptsächlich in der Weise geschmiert, daß man auf der Oberfläche einen Phosphatüberzug bildete und darauf Seife auftrug. Gewisse Nachteile bei der Vorbehandlung von Metalloberflächen vor der Kaltverformung durch Phosphatierung und Beseifung bestehen darin, daß die Phosphatierung bei erhöhten Temperaturen vorgenommen wird (Energieverbrauch) und mehrere Arbeitsstufen erfordert.

Eine andere Arbeitsweise zur Kaltbearbeitung besteht darin, die Metalloberflächen mit Hochdruckzusätzen enthaltenden Schmierölen zu behandeln. Bei diesen Schmierölen, die zum Ziehstrecken in der Kaltbearbeitung geeignet sind, besteht bei hoher Verformungsarbeit das Problem, daß die Haftfestigkeit des Ölfilmes auf der Metalloberfläche nicht ausreicht, so daß Kaltverschweißungen auftreten und an den Metallformen und -werkzeugen sowie an Werkstücken Schadstellen entstehen.

Schließlich werden in den Fällen, in denen Schmieröle für hohe Verformungsarbeiten eingesetzt werden, auch feste Schmiermittelzusätze, wie Molybdändisulfid, Graphit, Teflonpulver, Harzsäure-überzogenes Kalziumkarbonat verwendet. Molybdändisulfid und Graphit sind jedoch sehr teure Materialien, zudem in der Kaltbearbeitung mit hoher Verformungsarbeit von unzureichender Wirksamkeit, so daß Zusätze mit höherer Leistung erforderlich sind. Harzsäure-überzogenes Kalziumkarbonat ist preiswert und in gewissen Grenzen auch von guten Schmiereigenschaften, jedoch muß es - um gute Schmierleistung zu erzielen - dem Schmieröl zumindest zu 30 Gew.-% beigemischt sein. Dadurch steigt aber die Viskosität des Schmiermittels außerordentlich, seine Zuführbarkeit ist erschwert und die Arbeitsleistung läßt nach. Nach der Bearbeitung ist es schwierig, das an den Produkten haftende Schmiermittel zu entfernen. Verwendet man das Schmiermittel im Kreislaufverfahren wiederholt, so ist durch die vorübergehende Erhitzung während der Bearbeitung das Harzsäure-überzogene Kalziumkarbonat in seinen Eigenschaften beeinträchtigt, die Viskosität auf das 3- bis 10-fache des frischen Schmiermittels angestiegen und die Arbeitsleistung entsprechend abgesunken.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten Verfahren zur Vorbehandlung vor der Kaltbearbeitung bzw. die der bekannten Schmiermittel zu vermeiden und ein Schmiermittel bereitzustellen, das preiswert ist, bei der Schmierung Energie einsparen hilft, den Bearbeitungsprozeß verkürzt, die Oberflächengüte kaltbearbeiteter Werkstücke verbessert und das anschließende Entfetten erleichtert.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Schmiermittel der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgebildet wird, daß es 5 bis 50 Gew.-% mit Silan-Haftvermittler-überzogenes Kalziumkarbonat mit bis zu 3 µm durchschnittlichem Korndurchmesser enthält.

Ein Kalziumkarbonat der geforderten Feinheit kann durch Brechen und Mahlen in Kolloidmühlen oder aber durch nasse Fällungsverfahren mit anschließender Trocknung hergestellt werden.

Silan-Haftvermittler sind an sich bekannte Verbindungen und beispielsweise in Ullmann "Enzyklopädie der technischen Chemie", 4. Aufl., Band 21, Seite 496 ff. beschrieben.

Besonders geeignete Silan-Haftvermittler sind Amino- und Vinylsilan.

Vorteilhafterweise wird ein Schmiermittel eingesetzt, das Silan-Haftvermittlerüberzogenes, spindelförmiges Kalziumkarbonat enthält.

Als Grundstoff des Schmiermittels dienen herkömmliche fette Öle und/oder Mineralöle, denen Hochdruckzusätze und dergl. zugesetzt sein können.

Der durchschnittliche Korndurchmesser des überzogenen Kalziumkarbonates mit bis zu 3 µm ist insofern von Bedeutung, als bei größerem Durchmesser das Schmiermittel bei hohen Verformungsarbeiten stark reißt, so daß es nicht zwischen Formwerkzeug und Werkstück eindringt und die Schmierwirkung gering bleibt.

Hinsichtlich des Gehaltes an überzogenem Kalziumkarbonat ist darauf hinzuweisen, daß unterhalb 5 Gew.-% ein Reibungskontakt zwischen Formwerkzeug und Werkstück nicht mit Sicherheit auszuschließen ist. Bei einem Gehalt über 50 Gew.-% ergibt sich ein hoher Reibungskoeffizient, die Schmiereigenschaft sinkt ab und die Viskosität steigt stark an, so daß sich die Arbeitsleistung verschlechtert.

Besonders vorteilhaft ist es, ein Schmiermittel einzusetzen, das 10 bis 30 Gew.-% Silan-Haftvermittler-überzogenes Kalziumkarbonat enthält.

Das erfindungsgemäße Schmiermittel kann innerhalb des Verfahrensablaufes Beizen mit Säure, Spülen mit Wasser, gegebenenfalls in 2 Stufen, Trocknen und Schmieren zum Einsatz kommen. Um die Entfernung des Schmiermittels nach der Kaltbearbeitung zu erleichtern, sieht eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, dem Schmiermittel oberflächenaktive Stoffe zuzusetzen. Hierfür sind nichtionogene, anionische, kationische oder zwitterionische Tenside, insbesondere nichtionogene Tenside, geeignet.

Das Schmiermittel gemäß der vorliegenden Erfindung wird bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 60°C aufgebracht. Die Aufbringung auf das Werkstück kann durch Tauchen, Aufstreichen mit dem Pinsel, Übergießen, Besprühen usw. erfolgen.

Das Schmiermittel gemäß vorliegender Erfindung ist universell anwendbar. Insbesondere ist es für die

Kaltbearbeitung von Stahl, Edelstahl, Kupfer oder Zink geeignet.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Schmiermittels sind, bei der Kaltbearbeitung der Metalle Energie zu sparen, den Prozeß abzukürzen, die Oberflächengüte der Werkstücke zu erhöhen und die Entfernbarkeit des Schmiermittels nach der Kaltbearbeitung zu verbessern. Darüber hinaus tritt ein wesentliches Ansteigen der Viskosität bei wiederholtem Einsatz des Schmiermittels nicht auf.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

10

#### Beispiel 1

Zur Durchführung der Versuche dienten zwei erfindungsgemäße Schmiermittel, nämlich

15	Schmiermittel 1 mit	80 Gew.-Teilen 20 Gew.-Teilen	Rapsöl und mit Aminosilan-Haftver- mittler überzogenem Kalziumkarbonat sowie
20	Schmiermittel 2 mit	80 Gew.-Teilen 20 Gew.-Teilen	Rapsöl und mit Vinylsilan-Haftvermitt- ler überzogenem Kalzium karbonat

25 Zum Vergleich dienten vier bekannte Schmiermittel, nämlich

	Schmiermittel 3 mit	80 Gew.-Teilen 20 Gew.-Teilen	Rapsöl und Molybdändisulfid
30	Schmiermittel 4 mit	80 Gew.-Teilen 20 Gew.-Teilen	Rapsöl und Graphit
	Schmiermittel 5 mit	80 Gew.-Teilen 20 Gew.-Teilen	Rapsöl und mit Harzsäure überzogenem Kalziumkarbonat
35	Schmiermittel 6 mit	80 Gew.-Teilen 20 Gew.-Teilen	Rapsöl und Teflonpulver.

40 Die vorgenannten Schmiermittel wurden nach dem Punktkontaktverfahren im SRV-Vibrationsreibung- und -abnutzungstestgerät geprüft. Zur Ermittlung des Reibungskoeffizienten und der Abnutzungstiefe dienten Stahlkugeln von 10 mm Durchmesser sowie Scheiben von 8 mm Dicke und 24 mm Durchmesser.

Die Versuchsbedingungen waren

45	Belastung	100 Newton
	Amplitude	1 mm
	Frequenz	50 Hz
	Versuchsdauer	10 min
	Versuchstemperatur	100° C

50 Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### 55 Tabelle 1

	Schmiermittel	Wert	Reibungskoeffizient Stabilität	Abnutzungs- tiefe
60	1	0,095	stabil	0,3 µm
	2	0,093	stabil	0,3 "
	3	0,120	recht gut	1,1 "
	4	0,111	ziemlich instabil	1,2 "
	5	0,096	ziemlich instabil	1,0 "
65	6	0,095	ziemlich instabil	0,9 "

Nach den Ergebnissen der SRV-Versuche besaßen die erfindungsgemäßen Schmiermittel 1 und 2 einen niedrigen Reibungskoeffizienten mit guter Stabilität. Sie waren auch infolge geringer Abnutzungstiefe vorteilhaft. Demgegenüber war insbesondere die Stabilität des Reibungskoeffizienten der bekannten Schmiermittel unbefriedigend und die Abnutzungstiefe schlecht.

### Beispiel 2

Hierbei wurden die Schmiermittel der Tabelle 2 auf die Veränderung ihrer Viskosität nach 6-tägiger Erhitzung auf 130°C hin gemessen. Der SRV-Test wurde analog dem Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3 niedergelegt.

**Tabelle 2**

Bestandteile	Schmiermittel				
	7	8	9	10	11
Raspöl	35 T.	35 T.	20 T.	35 T.	20 T.
Sulfidiertes Öl (15 %, 5 min)	50 T.	50 T.	50 T.	50 T.	50 T.
Aminosilan- Haftvermittler- überzogenes Kalziumkarbonat	15 T.	-	-	-	-
Vinylsilan- Haftvermittler- überzogenes Kalziumkarbonat	-	15 T.	30 T.	-	-
Harzsäure- überzogenes Kalziumkarbonat	-	-	-	15 T.	30 T.

Die Schmiermittel 7 bis 9 entsprechen der Erfindung, die Schmiermittel 10 und 11 sind herkömmlicher Art.

**Tabelle 3**

Versuchsmerkmale:		Versuchsergebnisse				
		vor Erhitzung: SRV-Versuche: Rei- bungs- koeffiz.:	Stabilität:	6-tägige Visko- sität mPas (cps)	Erhitzung auf 130°C: SRV-Versuche: Reibungs- koeffizient:	Stabilität:
Gemisch: Schmiermittel nach vorliegende Erfindung:						
7	380	0,085	stabil	600	0,084	stabil
8	370	0,083	stabil	550	0,085	stabil
9	1380	0,082	stabil	2100	0,082	stabil
herkömmliche Schmiermittel:						
10	390	0,09	Kaltverschwei- ßung nach 5 min, instabil	1830	0,09	Kaltverschweißung nach 3 min, instabil
11	1450	0,09	Kaltverschwei- ßung nach 3 min	7930	0,09	Kaltverschweißung nach 3 min

Nach den Ergebnissen der Versuche vorübergehender Erhitzung besaßen die Schmiermittel nach vorliegender Erfindung auch bei geringer Viskosität einen vorteilhaften Reibungskoeffizienten im SRV-Versuch bei guter Stabilität; auch die Veränderungen der Viskosität war gering und damit günstig.

5

### Beispiel 3

10 Stahlrohre wurden unter Verwendung des Schmiermittels 7 des Beispiels 2 nach dem Verfahren der Tabelle 4 für das Ziehen vorbereitet und gezogen. Es wurden die Zugkraft und die Kraft des Stopfens gemessen, das Äußere des gezogenen Rohres betrachtet und auf Rauheit der Oberfläche sowie Schmiermittelentfernbarkeit untersucht. Die Ziehbedingungen sind in Tabelle 5 und die Ergebnisse in Tabelle 6 niedergelegt.

15

**Tabelle 4**

Beizen:	10 %-igem HCl	10 min Eintauchen bei 20° C
erstes Spülen:	Leitungswasser	5 min Eintauchen
20 zweites Spülen:	Leitungswasser	5 min Eintauchen
Trocknen:	Heißluft	10 min bei 120° C
Aufbringen des Schmiermittels:	20° C	3 min Eintauchen

25

**Tabelle 5**

30	<u>Bedingungen des Ziehstreckens</u>	
	Testmaterial und	vor Bearbeitung:
	Maße:	25,4 mm Außendurchmesser
		2,5 mm Wandstärke
35		2000 mm Länge
		nach Bearbeitung:
		20,0 mm Außendurchmesser
		1,65 mm Wandstärke
40	Querschnitts-	
	abnahme:	47,1 %
	Ziehgeschwindig-	
45	keit:	17,8 m/min
	Ziehring:	Hartmetall
	Stopfen:	Hartmetall

50

Entfernen des Schmiermittels: alkalischer Reiniger mit anschließendem Wasserspülen

Zum Vergleich wurden in Vergleichsversuch 1 Stahlrohre gleicher Qualität und unter gleichen Bedingungen, jedoch unter Verwendung des Schmiermittels 11 der Tabelle 2, gezogen. Auch diese Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

55

In Vergleichsversuch 2 wurden gleichartige Stahlrohre einer Phosphatierbehandlung mit anschließender Beseifung unterworfen und dann unter den gleichen Ziehbedingungen verformt.  
Die Vorbehandlung erfolgte dabei nach dem Schema:

60

65

	Beizen:	HCl (100%-ig)	bei 20° C	10 min im Tauchen
	Spülen:	Leitungswasser	bei 20° C	10 min im Tauchen
	Phosphatieren:	Zinkphosphat	bei 80° C	10 min im Tauchen
5		25 Gesamtpunkte		
	Spülen:	Leitungswasser	bei 20° C	10 min im Tauchen
	Neutralisieren:	wäßrige	bei 80° C	5 min im Tauchen
		Boraxlösung		
		(1%-ig)		
10	Beseifen:	wäßrige	bei 80° C	5 min im Tauchen
		Natriumstearat-		
		lösung (7%-ig)		
	Trocknen:	Heißluft	von 120° C	20 min

Auch hier sind die Versuchsergebnisse in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Versuchsmerkmale:	Versuchsergebnisse		
	Beispiel	Vergleichs- versuch 1	Vergleichs- versuch 2
Zugkraft (N)	56.300	56.340	58.380
Stopfenkraft (N)	4.580	4.630	4.050
Rohräußeres nach dem Zug	ohne Auffäl- lichkeiten	geringfügiges Kaltver- schweißen	ohne Auffäl- lichkeiten
Oberflächenrau- heit $\mu\text{m}$	2 - 3	2 - 3	6 - 7
Schmiermittel- entfernbarkeit	vollständig entfernt	einige Rück- stände	Rückstände

Nach den Ergebnissen der Rohrziehversuche zeigten die mit dem Schmiermittel nach vorliegender Erfindung verarbeiteten Rohre keine Schadstellen, sie waren außerdem von geringer Rauheit der Oberfläche. Schließlich waren auch die Eigenschaften der Schmiermittellentfernung gut.

#### Patentansprüche

1. Schmiermittel für die Kaltbearbeitung von Metallen mit einem Gehalt an fetten Ölen und/oder Mineralölen und darin dispergiertem Kalziumkarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 50 Gew.-% mit Silan-Haftvermittler überzogenes Kalziumkarbonat mit bis 3  $\mu\text{m}$  durchschnittlichem Korndurchmesser enthält.

2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Amino- und/oder Vinylsilan-Haftvermittler überzogenes Kalziumkarbonat enthält.

3. Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Silan-Haftvermittler überzogenes, spindelförmiges Kalziumkarbonat enthält.

4. Schmiermittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 30 Gew.-% mit Silan-Haftvermittler überzogenes Kalziumkarbonat enthält.

5. Schmiermittel nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es oberflächenaktive Stoffe, insbesondere nichtionogene Tenside, enthält.

6. Anwendung des Schmiermittels gemäß Anspruch 1 bis 5 auf die Kaltbearbeitung von Stahl, Edelstahl, Kupfer oder Zink.

**Claims**

1. Lubricant for cold working of metals with a content of fatty oils and/or mineral oils and calcium carbonate dispersed therein, characterized in that it contains 5 to 50 weight % calcium carbonate coated with silane-adhesion promoter having a medium grain diameter of up to 3  $\mu\text{m}$ .

2. Lubricant according to claim 1, characterized in that it contains calcium carbonate coated with amino- and/or vinylsilane adhesion promoter.

3. Lubricant according to claim 1 or 2, characterized in that it contains with silane adhesion promoter coated spindle-shaped calcium carbonate.

4. Lubricant according to claim 1, 2 or 3, characterized in that it contains 10 to 30 weight % silane adhesion promoter coated calcium carbonate.

5. Lubricant according to claim 1, 2, 3 or 4, characterized in that it contains surface active agents, in particular nonionic surfactants.

6. Use of the Lubricant according to claims 1 to 5 for cold working of steel, stainless steel, copper and zinc.

**Revendications**

1. Agent lubrifiant pour le formage à froid de métaux, ayant une certaine teneur en huiles grasses et/ou en huiles minérales et du carbonate de calcium dispersé en son sein, caractérisé en ce qu'il contient de 5 à 50 % en poids de carbonate de calcium enrobé d'adhésiphore silanique et ayant un diamètre moyen de grain allant jusqu'à 3  $\mu\text{m}$ .

2. Agent lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient du carbonate de calcium enrobé d'un adhésiphore aminosilanique et/ou vinylsilanique.

3. Agent lubrifiant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient du carbonate de calcium enrobé d'un adhésiphore silanique et en forme de fuseau.

4. Agent lubrifiant selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il contient de 10 à 30 % en poids de carbonate de calcium enrobé d'un adhésiphore silanique.

5. Agent lubrifiant selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce qu'il contient un composé surfactif, notamment un agent tensioactif non ionique.

6. Utilisation de l'agent lubrifiant selon les revendications 1 à 5, pour le formage à froid de l'acier, de l'acier fin, du cuivre ou du zinc.