

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85104196.2

22 Anmeldetag: 06.04.85

51 Int. Cl.⁴: **C 10 M 141/10**
C 10 M 169/04
//(C10M141/10, 125:24, 137:04),
(C10M169/04, 107:34, 125:24,
137:04), C10N40:20

30 Priorität: 13.04.84 DE 3413941

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.10.85 Patentblatt 85/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT LU NL SE

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Ahlgrim, Michael**
Kurt-Schumacher-Strasse 126
D-5042 Erftstadt(DE)

72 Erfinder: **Mietens, Gerhard, Dr.**
Am grünen Weg 16
D-5030 Hürth(DE)

54 **Schmiermittel für die Metallbearbeitung.**

57 Ein Schmiermittel für die Metallbearbeitung auf der Basis von Öl oder Polyglykol enthält als Additiv eine Mischung aus phosphoriger Säure und mindestens einem Phosphorsäureester. Dabei können die Phosphorsäureester aus Fettalkoholen mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen aufgebaut sein. Weiterhin können die Fettalkohole bis zu 10 Mole Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol enthalten.

Schmiermittel für die Metallbearbeitung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schmiermittel für die Metallbearbeitung auf der Basis von Öl und/oder Polyglykol mit einem Additiv.

Zur Verminderung der Reibung bei der Herstellung von Metallteilen und zur Reduzierung des Verschleißes an den Zieh- und Prägwerkzeugen ist die Verwendung von Zieh- und Trennmitteln unerläßlich, wobei Umformungsvorgänge unter extrem hoher mechanischer und thermischer Belastung, beispielsweise Gesenkschmieden, durch spezielle Schmiermittel überhaupt erst möglich sind. Für den sog. "schweren" Zug bzw. die "schwere" Umformung muß das Schmiermittel auch bei hohen Drucken seine Schmierwirksamkeit in einem großen Temperaturbereich behalten. Um die Schmierwirksamkeit von Ölen oder Polyglykolen unter den erwähnten extremen Bedingungen zu erhalten, müssen ihnen Additive zugesetzt werden.

Nach der DE - PS 901 833 wird die mechanische Belastbarkeit von Mineralöl erheblich verbessert, wenn in ihm beispielsweise 0,5 Gewichtsprozent wasserfreie phosphorige Säure in feiner Form suspendiert ist.

Aus der DE - OS 1 594 439 ist ein Schmiermittel bekannt, welches aus Estern von mono- oder polyfunktionellen Alkoholen einerseits und mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren der aliphatischen oder aromatischen Reihe andererseits besteht, wobei den Estern 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines Mono- und/oder Diphosphorsäureesters zugesetzt sind.

Schließlich wird in der DE - OS 2 108 780 ein Schmiermittel

auf der Basis von Mineralöl oder Syntheseöl beschrieben, welchem als Additiv 0,1 bis 20 Gewichtsprozent Schwermetalldithiophosphate oder Schwermetalldithiocarbamate sowie sulfidierter oder polysulfidierter Phosphor zugesetzt sind.

Nachteilig ist bei dem wasserfreie phosphorige Säure enthaltenden Mineralöl, daß die Suspension nur wenige Tage lagerstabil ist. Setzt man der Suspension Emulgatoren zu, so wird zwar eine klare Lösung erhalten, die jedoch ein stark reduziertes Druckaufnahmevermögen aufweist.

Bei der Verwendung von Phosphorsäureestern als Additiv ist von Nachteil, daß das resultierende Schmiermittel zur Aufnahme hoher Drucke ungeeignet ist. Wenn in dieser Beziehung Dithiophosphate als Additive auch besser geeignet sind, so sind sie in Schmiermitteln für Verformungsvorgänge bei höheren Temperaturen unbrauchbar, weil sie bei diesen Temperaturen Schwefelwasserstoff abspalten, wodurch die Schlamm Bildung im Schmiermittel durch sulfidische Umsetzungsprodukte gefördert wird.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Schmiermittel auf der Grundlage von Öl oder Polyglykol mit einem Additiv anzugeben, welches bei höheren Temperaturen und Drucken verwendbar ist, wobei das Additiv im Öl bzw. Polyglykol klar löslich ist. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß es als Additiv eine Mischung aus phosphoriger Säure und mindestens einem Phosphorsäureester enthält.

Das Schmiermittel gemäß der Erfindung kann wahlweise auch noch dadurch weitergebildet sein, daß

- a) die Mischung 1 bis 40 Gewichtsprozent phosphorige Säure enthält;
- b) die Phosphorsäureester aus Fettalkoholen mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen aufgebaut sind;
- c) die Fettalkohole bis zu 10 Mole Ethylenoxid

- pro Mol Fettalkohol enthalten;
d) es 1 bis 40 Gewichtsprozent Additiv enthält.

Das erfindungsgemäße Schmiermittel ist homogen und weist ein gutes Druckaufnahmevermögen auf.

Der Phosphorsäureester im Schmiermittel gemäß der Erfindung sollte aus einem Fettalkohol mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen aufgebaut sein, um seine Löslichkeit im Öl bzw. Polyglykol sicherzustellen. Andererseits sollte die Kohlenstoffzahl 22 nicht überschreiten, weil sonst eine Verdickung des Öl bzw. des Polyglykols eintritt.

Die Homogenität des erfindungsgemäßen Schmiermittels wird verbessert, wenn sein Additiv einen ethoxilierten Phosphorsäureester enthält.

Überschreitet beim Schmiermittel gemäß der Erfindung der Anteil des Additivs 40 Gewichtsprozent, so ist seine Homogenität nicht mehr gewährleistet.

In den folgenden Beispielen werden Schmiermittel verwendet mit

Basis : Coray 90[®] naphthenbasisches Öl, Handelsprodukt der Esso AG
Polyglykol B01/120 Handelsprodukt der Hoechst AG

Additiv:

Zum Vergleich

V1: Mono-di-phosphorsäureester des Tridecylalkohols, Handelsprodukt der Hoechst AG

V2: Mono-di-phosphorsäureester des Dodecylalkohols mit 4 Mol Ethylenoxid, Handelsprodukt der Hoechst AG

Erfindungsgemäße Mischungen

E1: 90 Gew.-% Mono-di-phosphorsäureester des Dodecylalkohols mit 4 Mol Ethylen-

oxid

10 Gew.-% phosphorige Säure, wasserfrei

E2: 90 Gew.-% Mono-di-phosphorsäureester des 2-Ethylhexylalkohols

10 Gew.-% phosphorige Säure, wasserfrei

Die Prüfung der Schmiermittel erfolgte mit der Reibverschleißwaage nach Reichert (vergl. DE - GM 1 749 247), mit der Tiefziehpresse nach Erichsen (vergl. DIN 50 101, Teile 1 und 2 sowie DIN 50 102; jeweils September 1979) und mit dem Shell- Vierkugel Apparat (vergl. DIN 51 530, Teile 1 und 2; jeweils Januar 1977).

Beispiel 1

Es wurde die Änderung des spezifischen Flächendruckes [bar] sowie die Geräuschmeter [m] mit der Reibverschleißwaage nach Reichert unter Verwendung verschiedener Schmiermittel bestimmt. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Der spezifische Flächendruck ist ein Maß für das Lasttragevermögen bzw. die Druckaufnahmefähigkeit des Schmiermittels und ist aus der Belastung der Reichert-Maschine und dem Abrieb ihrer Prüfrolle errechenbar:

$$\text{Spez. Flächendruck} = \frac{2000 \cdot G}{A} \quad [\text{bar}]$$

G = Belastungsgewicht [kg]; a = Abriebfläche [mm²]

Geräuschmeter ist eine Maßzahl für die Beendigung des Reiberschleißes. Solange das Schmiermittel zwischen Prüfring und Prüfrolle der Reichert-Maschine noch keine Reaktionsschicht gebildet hat, ist ein mahlendes Geräusch hörbar. Das plötzliche Aufhören des Laufgeräusches der Reichert-Maschine ist an ihrem Zählwerk als Geräuschmeter ablesbar.

T A B E L L E 1

Nr.	Schmiermittel-Basis	Additiv	Spez. Flächen- druck [bar]	Geräuschmeter [m]
1	Coray 90	-	71	58
2	Coray 90	10 % V1	154	12
3	Coray 90	10 % V2	272	5
4	Coray 90	10 % E1	1400	1
5	Polyglykol	-	190	17
6	Polyglykol	5 % E1	1400	1
7	Polyglykol	10 % E1	1838	1

Beispiel 2

Der Materialabtrag [mg] nach einer Laufstrecke von 100 bzw. 600 m wurde auf der Reibverschleißwaage nach Reichert bestimmt. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

T A B E L L E 2

Nr.	Schmiermittel-Basis	Additiv	Materialabtrag [mg] nach	
			100 m	600 m
1	Coray 90	-	54,6	61,7
2	Coray 90	10 % V1	11,3	14,3
3	Coray 90	10 % E1	0,5	1,6

Beispiel 3

Zur Beurteilung der Schmierwirkung wird ein Stahlblech (Abmessungen: 100 x 100 x 0,5 mm) mit dem Schmiermittel auf beiden Seiten gleichmäßig bestrichen und zwischen dem Blechhalter und der Matritze der Tiefziehpresse nach Erichsen mit einer genau meßbaren Kraft (Blechhaltekraft) eingespannt. Nun wird der Ziehstempel der Tiefziehpresse durch eine Öffnung im Blechhalter gegen das eingespannte Stahlblech gedrückt. Die Eindringtiefe des Ziehstempels [mm] in das Stahlblech im Augenblick seines Einreißen sowie die zugehörige Ziehkraft [N] werden ermittelt, wobei bei Bestreichen des Stahlbleches mit einem qualitativ hochwertigen Schmiermittel statt des Einreißen ein zylindrischer Hohlkörper ("Näpfchen") gebildet wird, d. h. die Eindringtiefe des Ziehstempels ("Ziehstrecke") ist ein Maß für die Schmiermittelqualität. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

T A B E L L E 3

Nr.	Schmier- mittel- Basis	Additiv	Zieh- strecke [mm]	Zieh- kraft [N]	Bemer- kungen
1	Coray 90	-	16,3	20600	Abriß
2	Coray 90	10 % V1	19,8	19620	Abriß
3	Coray 90	10 % E1	30,8	19620	Näpfchen
4	Coray 90	10 % E2	23,0	21000	Abriß

Beispiel 4

Die Schweißkraftprüfung wurde an verschiedenen Schmiermitteln mit dem Shell-Vierkugel-Apparat durchgeführt.

Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Als Schweißkraft $[N]$ bezeichnet man die Prüfkraft, bei welcher ein Verschweißen des Vierkugelsystems im Prüfgerät eintritt.

Als Gutkraft $[N]$ bezeichnet man die vor Erreichen der Schweißkraft gemessene Prüfkraft, bei welcher noch kein Verschweißen des Vierkugelsystems im Prüfgerät eintritt.

T A B E L L E 4

Nr.	Schmiermittel-Basis	Additiv	Gutkraft $[N]$	Schweißkraft $[N]$
1	Coray 90	-	1400	1600
2	Coray 90	10 % V1	2000	2200
3	Coray 90	10 % E1	7000	7500

Schmiermittel für die Metallbearbeitung

Patentansprüche:

- 1) Schmiermittel für die Metallbearbeitung auf der Basis von Öl und/oder Polyglykol mit einem Additiv, dadurch gekennzeichnet, daß es als Additiv eine Mischung aus phosphoriger Säure und mindestens einem Phosphorsäure-ester enthält.
- 2) Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 1 bis 40 Gewichtsprozent phosphorige Säure enthält.
- 3) Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorsäureester aus Fettalkoholen mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen aufgebaut sind.
- 4) Schmiermittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettalkohole bis zu 10 Mole Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol enthalten.
- 5) Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 40 Gewichtsprozent Additiv enthält.