



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 218 989

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **86113474.0**

(51) Int.Cl.: **B 01 F 3/12**
B 01 F 13/10

(22) Anmeldetag: **01.10.86**

(30) Priorität: **02.10.85 CH 4249/85**

(71) Anmelder: **LONZA AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.04.87 Patentblatt 87/17

Gampel/Wallis(CH)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(72) Erfinder: **Staub, Hans-Rudolf**
Trottengasse 135
Eggenwil (Kanton Aargau)(CH)

(72) Erfinder: **Furrer, Hansjörg**
Lupsingerstrasse 15
Ziefen (Kanton Baselland)(CH)

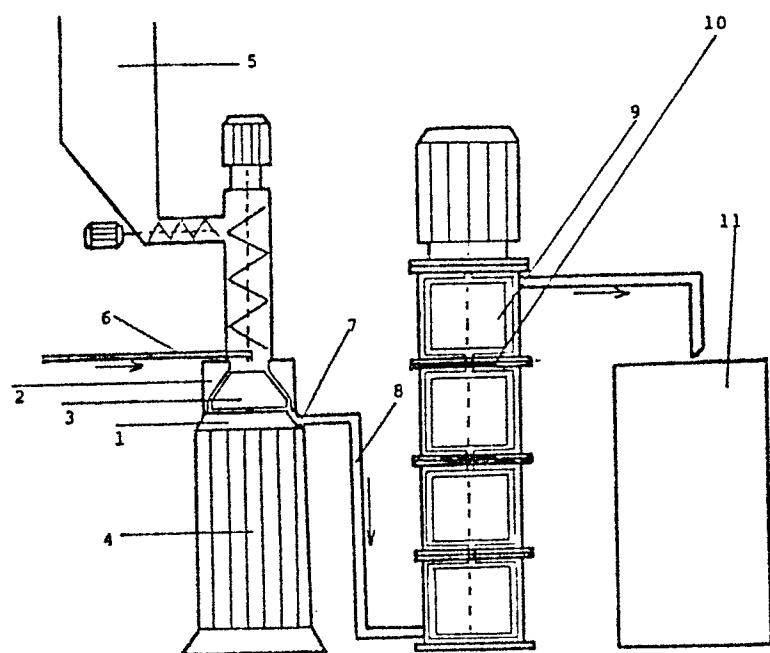
(74) Vertreter: **von Füner, Alexander, Dr. et al,**
Patentanwälte v. Füner, Ebbinghaus, Finck Mariahilfplatz
2 & 3
D-8000 München 90(DE)

(54) **Verfahren zum Suspendieren von Festschmierstoffen.**

(57) Festschmierstoffe, die bei der spanlosen Warmumformung von Metallen Anwendung finden, enthaltend Graphit und Polymere, werden in Wasser als Trägerflüssigkeit, in einer Kolloidmühle vorsuspendiert und unmittelbar anschliessend in einem Intensivmischer einem weiteren Mischprozess unterworfen und dabei zu einer stabilen Suspension verarbeitet.

EP 0 218 989 A2

/...



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Suspendieren von Festschmierstoffen, die bei der spanlosen Warmumformung von Metallen Anwendung finden, enthaltend Graphit und Polymere in Wasser als Trägerflüssigkeit.

5 Aus den CH-PS 596 294 und 609 728 sind Festschmierstoffe für die spanlose Metallumformung bei hohen Temperaturen bekannt, enthaltend Graphit, Polymerisate, Suspensionshilfsmittel und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, wie Bakterizide, die mit Wasser eine Suspension bilden. Der Zusatz der Bakterizide ist
10 notwendig um eine bakterielle Zersetzung der Festschmierstoff-suspension bei der Lagerung zu vermeiden; die Suspensionshilfs-mittel erfüllen den Zweck, die flüssigen und festen Bestand-teile auch über längere Zeiträume in homogener Mischung zu halten. Die Festschmierstoffsuspension braucht sich während
15 der Verarbeitung auf, d.h. das Wasser verdampft auf dem Werk-zeug der Werkstücke, der Polymeranteil brennt ab.
Bei der Verarbeitung der Festschmierstoffe unterliegen die bakteriziden Zusätze ebenfalls einer Verdampfung, was in Anbe-tracht deren möglicher Giftigkeit unerwünscht ist und zusammen
20 mit den Suspensionshilfsmitteln bilden sie einen nicht unerheb-lichen nichtschmierenden Teil der Festschmierstoffformulation.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es, ein Verfahren vorzu-schlagen, das es ermöglicht, eine homogene und stabile Fest-schmierstoffsuspension, enthaltend eine Trägerflüssigkeit, in

der Regel Wasser, Graphit und Polymere, unmittelbar am Ort des Verbrauchs herzustellen, ohne Zusatz von Bakteriziden und mit einem möglichst geringen Gehalt an Suspensionshilfsmitteln.

Erfindungsgemäss wird das dadurch erreicht, dass die Bestandteile des Festschmierstoffes und Wasser als Trägerflüssigkeit in einer Kolloidmühle vorsuspendiert werden und unmittelbar anschliessend in einem Intensivmixer einem weiteren Mischprozess unterworfen und dabei zu einer stabilen Suspension verarbeitet werden.

Zur Ausführung des Verfahrens können die trockenen, vorgemischten Bestandteile des Festschmierstoffes und das Wasser in der Kolloidmühle zusammengeführt werden.

Als trockene, vorgemischte Bestandteile wird die Mischung von Graphit, dem Polymer und allfälligen Zusätzen, wie Suspensionshilfsmitteln, Filmstabilisatoren, gegebenenfalls auch Netzmitteln und anorganischen Additive, bezeichnet.

Dem Wasser können allenfalls auch Zusätze, wie z.B. Netzmittel, Lösungsmittel, Filmbildner, pH-Stabilisator, lösliche anorganische Salze (z.B. Phosphate) usw. schon vorgängig beigefügt werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Wasser, gegebenenfalls mit den genannten Zusätzen, wie Suspen-

sionshilfsmitteln, Netzmitteln oder Lösungsmitteln usw., zusammen mit dem Polymer, z.B. als Kunststoff-Dispersion, vormischt werden und diese Mischung in der Kolloidmühle mit dem Graphit, der gegebenenfalls mit z.B. Suspensionshilfsmitteln,
5 Filmstabilisatoren usw. homogen vermischt ist, zugeführt werden.

Als Kolloidmühle können an sich handelsübliche Geräte angewendet werden, wobei sich für den speziellen Zweck und im Hinblick auf die Eigenschaften der zu verarbeitenden Produkte Anpassungen notwendig sein können. Zu solchen Anpassungen gehören die Dimensionierung des Antriebes, Pulverförderer, Flüssigkeits- und Pulvereinlässe und -ventile, Abstreifer und Schaltvorrichtungen.
10

Die Spaltweite zwischen dem Rotor und Gehäuse kann 0,01 bis
15 3 mm betragen; die Umfangsgeschwindigkeit, errechnet aus Rotorumfang und Drehzahl kann 10 bis 40 m/sec. betragen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 1 bis 70 Gew.% hergestellt werden. Die Möglichkeit, derart hohe Feststoffgehalte in der Suspension zu erzielen, war unser überraschender, als die einzelnen Bestandteile des Festschmierstoffes sehr niedrige Schüttgewichte aufweisen. Diese liegen für Graphit bei 0,2 bis 0,5 kg/l, für die Polymere und Zusätze bei 0,2 bis 0,7 kg/l und beispielsweise für eine typische trockene Mischung bei
25 0,2 bis 0,5 kg/l. Somit ist schon für eine 25 Gew.%ige Sus-

pension das Volumen des Festschmierstoffes grösser als das
Volumen des zur Herstellung der Suspension benötigten Wassers.

Mit dem erfindungsgemässen Einsatz der Kolloidmühle gelingt es,
eine Klumpenbildung der Feststoffe sicher zu vermeiden. Die
5 Verweildauer der Komponenten im Mischbereich der Kolloidmühle
liegt zweckmässig im Bereich von 0,01 bis 5 sec.

Die Stabilität derart hergestellter Suspensionen ist jedoch
beschränkt und die Feststoffe sedimentieren rasch. Eine unmit-
telbare Weiterbehandlung der Suspension in einem Intensiv-
10 mischer, wobei eine durchschnittliche Verweilzeit von 60 bis
3000 sec., vorzugsweise 150 bis 300 sec., eingehalten werden
soll, führt zu stabilen Suspensionen.

Geeignete Intensivmischer sind zweckmässig Mischer mit wenig-
stens einer gleichläufigen Rührflügelwelle oder gegenläufigen
15 Rührflügelwellen, Rührwerkskugelmühlen, Leitstrahlmischer oder
Schneckenmischer, vorzugsweise in kaskadenförmiger Anordnung.
Würden die Bestandteile, also der Festschmierstoff und das Was-
ser, beispielsweise nur in einem Intensivmischer zu der Fest-
schmierstoffsuspension vermischt, liesse sich eine Klumpenbil-
20 dung und Inhomogenität in der Suspension weder vermeiden noch
beheben.

Durch die erfindungsgemässe Anordnung, dem Nacheinanderschalten
einer Kolloidmühle und einem Intensivmischer gelingt es, aus
der Trägerflüssigkeit und den Feststoffen eine völlig klumpen-
25 freie, homogene Feststoffsuspension zu erhalten, deren Bestand-

teile vollständig benetzt und soweit dazu geeignet, aufgeschlossen sind. Eine derart hergestellte Suspension ist klumpenfrei und hat eine, gemessen an der Art und Menge des Suspensionshilfsmittels, wesentlich verlängerte Standzeit und eine Sedimentation der Feststoffe tritt erst nach wesentlich längeren Zeiträumen auf, als das bei einem Mischen und Suspendieren mit nur einem der erfindungsgemäß nacheinander angeordneten Mischer möglich wäre.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren herzustellende Festschmierstoffe sind z.B. bekannt aus den CH-PS 596 294 und 609 728. Entsprechend sind die zur Anwendung gelangenden Ausgangsmaterialien wenigstens ein Festschmierstoff, bevorzugt Graphit, insbesondere solche Graphite mit hoher Reinheit, beispielsweise über 90%, und einer durchschnittlichen Korngrösse von nicht mehr als 300 Mikrometer. Die besten Ergebnisse lassen sich mit dem Graphit von 96 bis 99,5% Reinheit und einer durchschnittlichen Korngrösse von 100 Mikrometer erzielen. Gegebenenfalls ist die Anwendung von Molybdändisulfid, CaF_2 oder BN allein oder im Gemisch mit Graphit sinngemäss im Rahmen vorliegender Erfindung denkbar.

Unter Polymeren werden die sich in Wärme rückstandsfrei zerlegenden organischen Produkte, beispielsweise Alkylenhomopolymeren oder -copolymere verstanden. Dazu zählen die Homo- und Copolymeren von Alkenen (Monoolefine, Diolefine etc.), Vinylles-

- 7 -

tern, Vinylalkoholen, ungesättigte dibasischen Säuren und Estern (Dicarboxylsäuren und -ester), Alkylestern und acyclische Säuren und Estern.

Das Alkylenhomopolymer oder -copolymer kann Polyethylen, Poly-
5 methilmethacrylat, Polystyrol, Polybutadien, Polyvinylacetat,
Polyvinylpropionat, ein Copolymer aus Methilmethacrylat und Styrol, ein Copolymer aus Methilmethacrylat und Alphamethylstyrol, Polydiallylphthalat, Polypropylen, ein Copolymer aus Styrol und Butadien, Polymethylmethacrylat, ein Copolymer aus 10 Vinylacetat und Dibutylmaleinat, ein Copolymer aus Vinylacetat und Ethylen und Polyisobutylen, sein.

Die genannten Polymere können allein oder im Gemisch untereinander trocken oder geeignetenfalls als Dispersion angewendet werden.

15 Als Suspensionshilfsmittel können beispielsweise Stoffe aus der Gruppe Polysaccharide, wie Stärke, Cellulosen, Inulin, Glycogen Agar, Levan, Dichinon, Pectin, Lignin und Araban, ferner können Alkylcellulosen, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylcellulosen, oder Alginate, wie Natriumalginat, Kaliumalginat, 20 Propylenglykolalginat und Ammoniumalginat, oder Gemische der Substanzen angewendet werden.

Der Festschmierstoff soll bei deren Anwendung als 1 bis 70 Gew-%ige homogene wässrige Dispersion vorliegen und eine Viskosität von 100 bis 30000 cp bei 5 bis 50°C aufweisen.

Um die Viskosität der Dispersion zu erreichen, kann auch ein gegebenenfalls im Festschmierstoff enthaltener organischer Stabilisator ausreichend sein. Es ist aber auch möglich, durch einen Verdicker oder ein Gemisch von Verdickern die Viskosität zu steuern. Aus der Reihe von geeigneten Verdickern eignen sich z.B. wasserlösliche Polysaccharide, Alkylcellulosen, Polyvinylalkohole, Polyarylate, Polyvinylpyrrolidon, gegebenenfalls noch anorganische Substanzen, insbesondere Mineralien, wie Tone oder Kieselsäure.

Weitere Zusätze können anorganische Additive sein und aus der Reihe der Borverbindungen, der Polyphosphate und der Alkalisislikate, allein oder in Mischung untereinander gewählt werden. Zu diesen Verbindungen gehören Polyphosphat in unlöslicher oder schwerlöslicher Form. Vorzugsweise kommen als Polyphosphate Madrell'sche Salze oder Kurrol'sche Salze zur Anwendung. Dabei handelt es sich um Verbindungen der Art $(Na PO_3)_n$ mit $n = 6$ bis $50'000$, vorzugsweise $6 - 10'000$. Die Borverbindung kann in löslicher und vorzugsweise in schwerlöslicher oder unlöslicher Form angewendet werden.

Als Borverbindung können beispielsweise Borax, Borsäure, B_2O_3 , $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ oder Zinkborat angewendet werden.

Das zur Anwendung gelangende Alkalisislikat ist bevorzugt ein Natronwasserglas oder Kaliwasserglas mit einem SiO_2 -Gehalt zwischen 21 und 47%.

Zur sicheren Benetzung des pulverigen Festschmierstoffgemisches kann es hilfreich sein, dem Gemisch und/oder dem Wasser ein Netzmittel zuzufügen. Beispiele von solchen Netzmitteln sind Alkylarylsulfonate, Fettsäureamine, Fettseifen, substituierte Amide der Alkylphosphate, sulfonierte Ester der Dicarboxylsäuren, sulfonierte Fettamide, Alkylamine, Natriumalkylsulfate, aliphatische Aminester, Polyether, wie Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, sulfonierte hohe Phenole oder Naphthalensulfonate.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren herzustellenden Festschmierstoffsuspensionen können beispielsweise als Feststoffkomponente 1 bis 90 Gew.% Festschmierstoff, vorzugsweise Graphit, 1 bis 50 Gew.% Polymer, 1 bis 80 Gew.% anorganischen Zusatz und 0,2 bis 80 Gew.% eines organischen Stabilisierungsmittels enthalten.

Als Trägerflüssigkeit wird Wasser angewendet, wobei allfällige Zusätze zum Wasser, wie Netzmittel, Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole, Ester, Ketone oder Aldehyde, miteingeschlossen sind. Derartige Zusätze im Wasser können notwendig sein, um beispielsweise den Festschmierstoff und dabei den äusserst schlecht benetzbaren Graphit rasch in Suspension zu bringen oder beispielsweise den Polymeranteil rasch anzulösen oder anzuquellen.

Die Festschmierstoffe eignen sich für eine Hochtemperaturanwendung, bei Temperaturen von 300 bis 1300°C, beispielsweise für die Schmierung von Werkzeug, z.B. Dorn, Dornstange oder Matrize

und Werkstücke, beispielsweise Luppe oder Rohr, bei der Warmumformung in sogenannten "multiple pipe mills", Kontistrassen, Pilgerschrittwalzwerken, Asselstrassen, Stossbankanlagen, Stangenpressen oder Anstauchpressen, und in Walzstrassen zum Profil- und Blechwalzen. Die bevorzugt zur Bearbeitung gelangenden Materialien sind dabei Eisen und Stahl.

Die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellte Suspension wird durch Aufstreichen, Aufbürsten und bevorzugt durch Aufsprühen auf das heisse Werkstück oder das heisse Werkzeug resp. 10 Walze aufgetragen, wobei die Trägerflüssigkeit, in vorliegendem Falle das Wasser, und allfällige flüchtige Zusätze verdampfen und einen wasserfesten, graphithaltigen Schmelzfilm aus dem Polymer zurücklassen. Die Wasserfestigkeit des Filmes wird gefordert, um nötigenfalls die mit dem Festschmierstoff be- 15 schichtete Oberfläche kühlen zu können.

Wesentliches Merkmal des Festschmiermittels sind die filmbildenden Eigenschaften. Diese zeigen sich aber nicht erst am Anwendungsort, also auf dem Werkstück oder Werkzeug, sondern schon während des Mischens, also bei der Berührung der Fest- 20 stoffe und dann insbesondere der Polymere mit dem Wasser.

Es ist deshalb umso überraschender, dass es nun gelingt, nach dem Verfahren der Erfindung einen extrem schlecht benetzbaren Stoff, wie Graphit, und ein Polymer mit stark filmbildenden bis klebenden Eigenschaften, wobei der sich ausbildende Film an-

schliessend wasserfest sein muss, mit Wasser klumpenfrei und homogen zu mischen. Erschwerend kommt beim Verfahren hinzu, dass das Volumen der Feststoffe aufgrund deren niedrigen Schüttgewichtes das Volumen des Wassers übertreffen können. 5 Schliesslich muss die Suspension, gemessen an der Menge des Zusatzes von Suspensionshilfsmitteln, extrem stabil sein und darf über längere Zeiträume keine Entmischung oder Sedimentation zeigen.

Die Erfindung umfasst weiters die Vorrichtung zur Ausführung 10 des erfindungsgemässen Verfahrens, bestehend aus einer Kolloidmühle und einem unmittelbar nachgeordneten Intensivmischer.

Die Kolloidmühle kann eine Spaltweite von 0,01 bis 3 mm aufweisen und kann mit Umfangsgeschwindigkeiten von 10 bis 40 m/sec. betrieben werden. Die ganze Anlage ist zweckmäßig für Durchsätze von 15 25 bis 1200 kg/h und vorzugsweise bis 2000 kg/h Material ausgelegt.

Die Abbildung gibt schematisch die erfindungsgemässe Vorrichtung wieder. Die Kolloidmühle 1 besteht im wesentlichen aus Gehäuse 2 und Rotor 3, der durch Antrieb 4 in Bewegung gesetzt wird. Aus einem Vorratsgefäß 5 wird das Graphit/Polymergemisch 20 oder der Graphit allein, jeweils mit den weiteren möglichen Zusätzen, und durch die Zuführung 6 das Wasser, allenfalls im Gemisch mit dem Polymer und anderen allfälligen Zusätzen, in die Kolloidmühle 1 geführt. Unmittelbar nach dem Auslass 7 der Kolloidmühle, durch eine Schlauchleitung 8, wird die vorge-

mischte Suspension in einem Intensivmischer 9, hier beispielhaft dargestellt mit einem kaskadenförmig angeordneten Blattührer 10, geleitet. Nach dem Intensivmischer 9 kann ein Vorratsgefäß 11 vorgesehen sein, das mit einem Füllstandsmesser 5 ausgerüstet sein kann und entsprechend dem Füllstand die Anlage ein- und ausschaltet.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Suspendieren von Festschmierstoffen, die bei der spanlose Warmumformung von Metallen Anwendung finden, enthaltend Graphit und Polymere in Wasser als Trägerflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestandteile des Festschmierstoffes und Wasser in einer Kolloidmühle vorsuspendiert werden und unmittelbar anschliessend in einem Intensivmixer einem weiteren Mischprozess unterworfen und dabei zu einer stabilen Suspension verarbeitet werden.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die trockenen, vorgemischten Festschmierstoffbestandteile und das Wasser in der Kolloidmühle zusammengeführt werden.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Graphit und das im Wasser vorgemischte Polymer in der Kolloidmühle zusammengeführt werden.
4. Verfahren nach Patentansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolloidmühle eine Spaltweite von 0,01 bis 3 mm aufweist.
5. Verfahren nach Patentansprüchen 1, 2, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolloidmühle mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 10 bis 40 m/sec., vorzugsweise 15 bis 20 m/sec., betrieben wird.

6. Verfahren nach Patentansprüchen 1, 2, 3, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 1 bis 70 Gew.% hergestellt wird.
7. Verfahren nach Patentansprüchen 1, 2, 3, 4, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweildauer des Mischgutes im Intensivmischer 60 bis 3000 sec., vorzugsweise 150 bis 300 sec., beträgt.
8. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Patentansprüchen 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung aus einer Kolloidmühle und unmittelbar nachgeordnet einem Intensivmischer besteht.
9. Vorrichtung nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolloidmühle eine Spaltweite von 0,01 bis 3 mm aufweist und mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 10 bis 40 m/sec. betrieben wird.
10. Vorrichtung nach Patentansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Intensivmischer, ein Mischer mit wenigstens einer gleichläufigen Rührflügelwelle oder gegenläufigen Rührflügelwellen ist, oder es sich um eine Rührwerkskugelmühle, einen Leitstrahlmischer oder einen Schneckenmischer handelt und die Verweildauer des Mischgutes im Intensivmischer 60 bei 3000 sec., vorzugsweise 150 bis 300 sec., beträgt.
5

