

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 554 822 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93101528.3**

22 Anmeldetag: **01.02.93**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C10M 111/04, C10M 169/04, C10M 173/02, //(C10M169/04, 103:02,125:30,145:36,145:40), (C10M173/02,125:02,125:30, 145:36,145:40),C10N20:06, C10N40:24**

30 Priorität: **06.02.92 CH 345/92**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.08.93 Patentblatt 93/32**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI**

71 Anmelder: **LONZA AG**

**Gampel/Wallis(CH)**

72 Erfinder: **Schneider, Christian**  
**Cysatstrasse 5**  
**Luzern(CH)**  
Erfinder: **Périard, Jacques, Dr.**  
**Küfermattstrasse 5**  
**Sins (Kanton Aargau)(CH)**

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

54 **Dornschniermittel für die Herstellung nahtloser Rohre.**

57 Es wird ein Dornschniermittel für die Anwendung bei der Herstellung nahtloser Rohre beschrieben welches aus Graphit, Tonmineralen aus der Klasse der Smectite, einem Polysaccharid und gegebenenfalls einem Tensid zusammengesetzt ist. In Form einer wässrigen Dispersionen erfolgt der Auftrag auf Dorne die das Kühlbad passiert haben.

**EP 0 554 822 A1**

Die Erfindung betrifft ein Dornschmiermittel für die Herstellung von nahtlosen Rohren im speziellen für die Auftragung auf Dorne die nach dem Walzvorgang das Kühlbad passiert haben und für den nächsten Walzvorgang vorbereitet werden.

In modernen Rohrwalzwerken z.B. in Kontirohrstrassen (MPM-Strassen) erfolgt die Formgebung der Nahtlosrohre im Hauptprozessschritt durch Walzen einer vorgefertigten 1200 °C bis 1300 °C heissen Luppe über einen Dorn welcher auf einer Dornstange aufgesetzt ist.

Nach dem Walzvorgang wird der Dorn beziehungsweise die Dornstange aus dem gewalzten Rohrrohrling entfernt und einem Kühlbad zugeführt, wo der Dorn bzw. die Dornstange von ca. 150 - 350 °C auf eine Temperatur von ca. 60 - 100 °C herunter gekühlt wird und so für den nächsten Walzvorgang vorbereitet wird. Zu dieser Vorbereitung des Dorns bzw. der Dornstangen nach dem Kühlbad gehört auch eine Schmierung. Diese Schmierung ist wesentlich, um ein optimales "Gleiten" der Luppe auf der Dornstange während des Walzvorgangs zu gewährleisten und mitentscheidend für die spätere Qualität des Rohres d.h. für die Beschaffenheit der Innenoberfläche des Rohres.

In der Regel wurde diese Schmierung mit graphithaltigen Ölen vorgenommen. Durch den Abbrand des Öls beim Kontakt des Dorns mit der heissen Luppe bildete sich eine sehr starke Rauchentwicklung die aufgrund der toxischen Bestandteile des Rauchs zu unzumutbaren Belästigung der Umgebung und Umwelt führten. Andererseits führte dieser unkontrollierte Abbrand innerhalb der Luppe beim Walzvorgang zu Beschädigungen der Schmierstoffschicht auf dem Dorn und unter Umständen zu Beschädigungen der Innenoberfläche der Rohre.

In der DE-PS 24 50 716 insbesondere in Beispiel 5 wurde dann vorgeschlagen, ein Hochtemperaturschmiermittel im wesentlichen bestehend aus Graphit und einem Alkylenpolymerisat anzuwenden. Dieses Schmiermittel wurde unmittelbar nach dem Walzvorgang auf den noch ungekühlten Dorn aufgetragen, worauf sich ein trockener und teilweise wasserfester Schmierstofffilm bildete. Der so behandelte Dorn konnte dann dem Kühlbad und später ohne erneute Schmierung wieder dem Walzprozess zugeführt werden. Es hat sich aber gezeigt, dass durch die mechanische Beanspruchung des Dorns beim Transport durch das Kühlbad und durch die Einwirkung des Wassers der Schmierstofffilm oft verletzt wird, was sich wiederum auf die Rohrqualität negativ auswirkt.

Da in modernen Walzstrassen die Schmierung der Dorne nach dem Kühlbad erfolgt wurde dann versucht, entsprechend der Schmierung mit graphithaltigen Ölen die Schmiermittelformulation der DE-PS 24 50 716 auf Dorne aufzutragen, die das Kühlbad bereits passiert haben. Prozessbedingt ist die Zeit zwischen Auftragung des Schmiermittels auf den 60 - 100 °C warmen Dorn bis zum Walzvorgang auf maximal 5 Sekunden begrenzt.

Wie unsere Vergleichsversuche (s. Beispiele) zeigen, dauert aber bereits die Bildung eines trockenen Schmierfilms mit den Schmiermitteln gemäss der DE-PS 24 50 716 mindestens 15 Sekunden. Dies hat zur Folge, dass beim Kontakt des behandelten Dorns mit der heissen Luppe der gleiche Effekt wie bei der Behandlung des Dorns mit graphithaltigen Ölen zu beobachten ist. Ausserdem unterliegen die polymeren Bestandteile der Pyrolyse was während des Walzvorgangs zu Beschädigungen des Schmierfilms und damit schliesslich zu Beeinträchtigungen der Qualität der Rohre führt.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Schmiermittel zu entwickeln, das die genannten Nachteile nicht aufweist und welches insbesondere geeignet ist, Dorne, die das Kühlbad passiert haben mit einem schnelltrocknenden, hochwertigen Schmierfilm zu versehen.

Die Aufgabe konnte gelöst werden mit einem Schmiermittel nach Patentanspruch 1, welches zusammengesetzt ist aus:

- a) 60 - 95 Gew.% eines natürlichen oder synthetischen Graphits
- b) 5 - 40 Gew.% eines oder mehreren Tonmineralen aus der Klasse der Smectite
- c) 0,2 - 2 Gew.% eines Polysaccharides oder einer seiner Derivate
- d) 0 - 5 Gew.% eines nichtionischen Tensids

Vorzugsweise besteht das Dornschmiermittel aus

- a) 75 - 90 Gew.% eines natürlich oder synthetisch Graphits
- b) 5 - 25 Gew.% eines oder mehreren Tonmineralen aus der Klasse der Smectite.
- c) 0,5 - 1 Gew.% eines Polysaccharides oder seiner Derivate.
- d) 0 - 2 Gew.% eines nichtionischen Tensids

Geeignete natürliche Graphite sind solche mit hoher Kristallinität d.h. mit einer Kristallitgrösse  $L_c$  von grösser 100 nm und einem Aschegehalt von maximal 5%.

Geeignete synthetische Graphite weisen ebenfalls eine hohe Kristallinität  $L_c$  grösser 100 nm und einer Reinheit von 99,9% und mehr auf. Die Teilchengrösse ( $d_{50}$ ) der verwendeten Graphite kann im Bereich von 5  $\mu$ m bis 30  $\mu$ m variieren.

Bevorzugt wird ein synthetischer Graphit eingesetzt.

Als weiterer zwingender Bestandteil des Schmiermittels werden Tonminerale aus der Klasse der Smectite eingesetzt.

Die Smectite bestehen im wesentlichen aus Schichtsilikaten und zeichnen sich strukturbedingt durch ein hohes Kationenaustauschvermögen und durch die Quellbarkeit in Wasser aus (Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, VCH Weinheim, Bd. 23, S. 311ff.).

Aus der Reihe der Smectite werden bevorzugt Montmorillonite eingesetzt die ein Quellvermögen (1 g Montmorillonit in dest. Wasser) von 3 bis 50 aufweisen. Dank des genannten Kationenaustauschvermögens können die Montmorillonite mit anorganischen oder organischen Kationen "modifiziert" werden.

Die genannten Tonminerale als anorganisches Schmiermittelbestandteil zeichnen sich durch ausgezeichnete Bindereigenschaften aus und haben zudem den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu Polymeren oder Ölen nicht der Pyrolyse unterliegen.

Im Schmiermittel sind die genannten Tonminerale ausserdem massgeblich verantwortlich für eine überraschend schnelle Trocknungszeit des Schmiermittelfilms auf dem Dorn im Bereich von 1 bis zu 5 Sekunden.

D.h. im Hinblick auf die genannte kurze Zeit zwischen Auftragung des Schmiermittels und Walzvorgang von maximal 5 Sekunden gelingt es, mit dem erfindungsgemässen Schmiermittel auf dem Dorn einen gleichmässigen und trockenen Schmierfilm zu erzeugen noch bevor der Dorn in die Suppe eingeführt wird.

Als weiterer zwingender Bestandteil des erfindungsgemässen Schmiermittels wird ein Polysaccharid oder ein Derivat davon als Verdickungsmittel eingesetzt. Dieser Schmiermittelbestandteil hat die Aufgabe, eine konstante Viskosität der Schmiermitteldispersion über einen weiten Temperaturbereich zu gewährleisten sowie die Sedimentation der Feststoffanteile in der Dispersion zu verhindern.

Zweckmässig finden aus der Reihe der Polysaccharide oder seiner Derivate Biopolysaccharide wie Xanthan Gummi, Rhamsangummi oder ein Alkylcellulosederivat, wie z.B. Hydroxypropylmethylcellulose, Anwendung.

Um das Verdickungsmittel gegen bakteriellen Angriff zu schützen, wird zweckmässig ein handelsübliches Biocid zugesetzt.

Um gute Filmeigenschaften des Schmiermittels zu erhalten und um die Viskosität des Schmiermittels zu beeinflussen, wird zweckmässig zusätzlich ein nichtionisches Tensid eingesetzt.

Zweckmässig werden als nichtionische Tenside solche eingesetzt, wie sie in Ullmanns Encycl. d. Techn. Chemie, VCH Weinheim, 4. Aufl., Bd. 22, S. 489, beschrieben werden. Besonders geeignete Vertreter dieser Klasse sind die oligomeren Oxyethylate oder die mit Oxypropylgruppen modifizierten Oxyethylate. (Lit: loc. cit. S. 489ff).

Das erfindungsgemässe Schmiermittel wird zweckmässig in Form einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von üblicherweise 20 Gew.% bis 40 Gew.% angewendet. Es ist aber durchaus denkbar diese Grenzen nach oben oder nach unten zu variieren. Die Herstellung der Dispersion kann in handelsüblichen Dispergiergeräten, die hohe Scherkräfte ermöglichen, erfolgen.

Die Auftragung des Schmiermittels auf den Dorn kann z.B. über einen zwischen Kühlbad und Walzwerk angeordneten Sprühling erfolgen durch dessen Mitte die Dornstange geführt und gleichmässig mit Schmiermittel versehen wird.

In der Regel wird die Auftragungsmenge so gesteuert, dass sich auf dem Dorn ca. 40 g/m<sup>2</sup> Schmiermittel (ohne Wasser) befindet.

Beispiel 1

Formulation 1	
synthetischer Graphit Typ T75 LONZA	86,8 Gew.%
modif. Montmorillonit mit einem Quellvermögen von 10 - 50	11,2 Gew.%
Methylhydroxypropylcellulose	1,9 Gew.%
	<u>100,0 Gew.%</u>
Dispersion H <sub>2</sub> O mit Feststoffgehalt	24,6 Gew.%

EP 0 554 822 A1

Formulation 2	
synthetischer Graphit Typ T75 LONZA	78,2 Gew. %
Montmorillonit mit einem Quellvermögen von 9 - 14	20,0 Gew. %
Tensid Synperonic PE/F68 der Fa. ICI (Oxypropylgruppen modifiziertes Oxyethylat)	1,2 Gew. %
Xanthan Gummi	0,5 Gew. %
Biocid	0,1 Gew. %
	<u>100,0 Gew. %</u>
Dispersion / H <sub>2</sub> O mit Feststoffgehalt	30,0 Gew. %

Formulation 3	
Naturgraphit mit einem Aschegehalt von 4,5%	77,0 Gew. %
Montmorillonit mit einem Quellvermögen von 10 - 30	3,0 Gew. %
Montmorillonit mit einem Quellvermögen von 3 - 5	18,0 Gew. %
Tensid Synperonic PE/F68 der Fa. ICI (Oxypropylgruppen modifiziertes Oxyethylat)	1,2 Gew. %
Rhamsangummi	0,7 Gew. %
Biocid	0,1 Gew. %
	<u>100,0 Gew. %</u>
Dispersion in H <sub>2</sub> O mit Feststoffgehalt 30 Gew. %.	

Formulation 4	
synthetischer Graphit Typ LONZA T75	90,9 Gew. %
Montmorillonit Typ mit einem Quellvermögen von 10 - 50	7,0 Gew. %
Tensid Synperonic PE/F68 der Fa. ICI (Oxypropylgruppen modifiziertes Oxyethylat)	1,2 Gew. %
Xanthan Gummi	0,7 Gew. %
Biocid	0,2 Gew. %
	<u>100,0 Gew. %</u>
Dispersion in H <sub>2</sub> O mit Feststoffgehalt von 30 Gew. %	

Vergleichsformulation, 1 VF1 (gemäss DE-PS 24 50 716)

Beispiel 5

20% Graphit  
 9,5% Vinylacetat Mischpolymerisat  
 1% Polysaccharid  
 69,5% Wasser

Vergleichsformulation 2, VF2 (graphithaltiges Mineralöl)

35% Graphit  
 65% Mineralöl

Trocknungstest

Auf einem Testdorn mit einer Temperatur von 100 °C wurden die beschriebenen Dispersionen aufgesprüht. Die Trocknungszeit wurde gemessen.

	Menge [g/m <sup>2</sup> ]	Trocknungszeit [s]
F1	36,8 (150 ° C)	5,0
F2	26,0	2,0
F3	40,0	2,0
F4	25,0	0,5 - 1
VF1	40	15
VF2	Tauchverfahren	keine Trocknung

**Patentansprüche**

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

1. Dornschmiermittel für die Anwendung bei der Herstellung nahtloser Rohre bestehend aus
  - a) 60 - 95 Gew.% eines natürlichen oder synthetischen Graphits
  - b) 5 - 40 Gew.% eines oder mehreren Tonmineralen aus der Klasse der Smectite
  - c) 0,2 - 2 Gew.% eines Polysaccharides oder einer seiner Derivate
  - d) 0 - 5 Gew.% eines nichtionischen Tensids.
  
2. Dornschmiermittel nach Patentanspruch 1, bestehend aus
  - a) 75 - 90 Gew.% eines natürlichen oder synthetischen Graphits
  - b) 5 - 25 Gew.% eines oder mehreren Tonmineralen aus der Klasse der Smectite
  - c) 0,5 - 1 Gew.% eines Polysaccharides oder einer seiner Derivate
  - d) 0 - 2 Gew.% eines nichtionischen Tensids.
  
3. Dornschmiermittel nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als natürlicher Graphit ein Graphit mit einer Kristallgrösse L<sub>c</sub> von grösser 100 nm und einem Aschegehalt von maximal 5% eingesetzt wird.
  
4. Dornschmiermittel nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als synthetischer Graphit ein Graphit mit einer Kristallgrösse L<sub>c</sub> von grösser 100 nm und einer Reinheit von 99,9% und höher eingesetzt wird.
  
5. Dornschmiermittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Tonminerale aus der Klasse der Smectite Montmorillonite mit einem Quellvermögen in Wasser von 3 bis 50 eingesetzt werden.
  
6. Dornschmiermittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Polysaccharid ein Bio-polysaccharid oder ein Alkylcellulosederivat verwendet wird.
  
7. Dornschmiermittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtionisches Tensid ein oligomeres Oxyethylat oder ein mit Oxypropylgruppen modifiziertes Oxyethylat eingesetzt wird.
  
8. Dornschmiermittel der Patentansprüche 1 bis 7, in Form einer wässrigen Dispersion.
  
9. Dornschmiermittel nach Patentanspruch 8, in Form einer wässrigen Suspension mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 40 Gew.%.
  
10. Verwendung der Dornschmiermittel der Zusammensetzung gemäss Patentansprüchen 1 bis 9 im Herstellungsprozess von nahtlosen Rohren zum Auftragen auf Dorne, die nach erfolgtem Walzvorgang das Kühlbad passiert haben und für den nächstfolgenden Walzvorgang vorbereitet werden.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 801 504 (AUBREY L. STONE) * Ansprüche 1,5 * * Spalte 2, Zeile 48 - Zeile 49 * * Spalte 2, Zeile 60 - Zeile 64 * ---	1-3,6-9	C10M111/04 C10M169/04 C10M173/02 //(C10M169/04, 103:02,125:30, 145:36,145:40) (C10M173/02, 125:02,125:30, 145:36,145:40) (C10N20:06) (C10N40:24)
A	EP-A-0 261 438 (LONZA AG)  * Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 34 * * Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 50 * * Spalte 4; Beispiel 3 * * Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 17 * ---	1,4-6,8, 10	
A	US-A-2 735 814 (L.N. HODSON) * Spalte 3, Zeile 14 - Zeile 38 * ---	1,2,6-9	
A	EP-A-0 240 825 (LONZA AG)  * Seite 4; Beispiel 1 * * Seite 5; Beispiel 3 * ---	1,2,5,6, 8	
D,A	DE-A-2 450 716 (LONZA AG)  * Seite 5, Absatz 3 - Absatz 4 * * Seite 7; Beispiele 2,3 * * Seite 8; Beispiel 5 * * Seite 9, Absatz 1 * ---	1,2,6, 8-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)  C10M
A	FR-A-974 127 (GEORGES AUGUSTIN BOHN) * Seite 2, Spalte 1; Beispiel 1 * ---		
A	DATABASE WPIL Week 9113, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-092566 & RO-A-99 459 (INST. STIINT. ING. TEH.) 30. August 1990 * Zusammenfassung *  -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	15 JUNI 1993	HILGENGA K.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			