

(19)



(11)

EP 4 310 164 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.01.2024 Patentblatt 2024/04

(21) Anmeldenummer: **22186523.1**

(22) Anmeldetag: **22.07.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10M 169/04 (2006.01) **C10M 173/02** (2006.01)
 C10N 30/06 (2006.01) C10N 30/12 (2006.01)
 C10N 30/00 (2006.01) C10N 40/20 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
 (C-Sets verfügbar)
C10M 173/02; C10M 169/04; C10M 2201/02;
 C10M 2203/1065; C10M 2207/125;
 C10M 2207/1253; C10M 2207/281;
 C10M 2209/104; C10M 2209/108; C10M 2215/02;
 C10M 2215/023; C10M 2215/082; C10M 2217/06;
 C10M 2223/04; C10N 2030/06; (Forts.)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR
 Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
 Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Speira GmbH**
41515 Grevenbroich (DE)

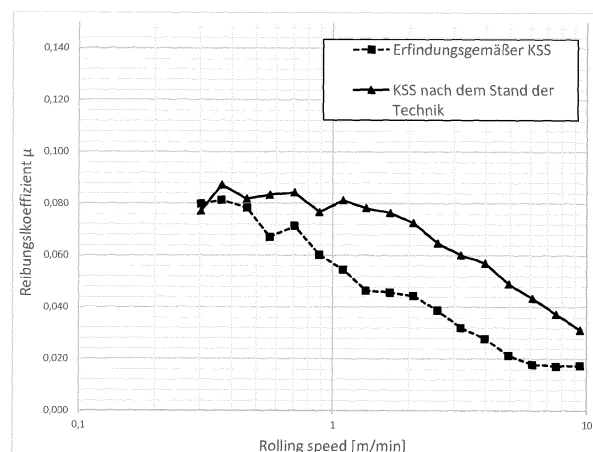
(72) Erfinder: **Liedtke, René**
3057 Solbergelva (NO)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- & Rechtsanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)

(54) KÜHLSCHMIERSTOFF FÜR DAS WARMWALZEN VON ALUMINIUM

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Kühlschmierstoffkonzentrat für das Warmwalzen von Aluminium, wobei dieses mindestens ein alkoxyliertes Fettsäureamid, mindestens ein Amin sowie mindestens eine Fettsäure enthält. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Kühl-

schmierstoff, enthaltend das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat und Wasser sowie die Verwendung dieses Kühlschmierstoffs zum Walzen, insbesondere zum Warmwalzen, von Aluminium.

FIG. 1:

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)
C10N 2030/12; C10N 2030/24; C10N 2040/242;
C10N 2040/245

C-Sets
C10M 2209/104, C10M 2209/108

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft einen Kühlschmierstoff (Walzemulsion) für das Warmwalzen von Aluminium sowie die Verwendung des Kühlschmierstoffs zum Walzen von Aluminium.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

- 10 **[0002]** In Verfahren zur Herstellung von Aluminiumbändern und -folien werden Walzemulsionen und Walzöle als Kühlschmierstoff verwendet, die einen großen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der Produktion und die Qualität der Erzeugnisse haben. Beim Walzen soll der Reibwert zwischen Arbeitswalze und Walzgut weder zu hoch noch zu niedrig sein. Ein niedriger Reibwert verbessert die Schmierung im Walzspalt, so dass Energieaufwand, Reibungswärme und Walzenverschleiß im Walzprozess verringert werden.
- 15 **[0003]** Aluminiumbänder und -folien werden in der Regel in einem zweistufigen Walzverfahren durch Walzen erzeugt. Zur Herstellung eines Aluminiumbands oder einer Aluminiumfolie wird ein Aluminiumbarren zunächst in mehreren Durchgängen (Stichen) in einem sogenannten Warmwalzgerüst unter Verwendung einer Walzemulsion als Kühlschmierstoff zu einer Platine oder einem Band gewalzt. Dieses wird anschließend einem Kaltwalzen unter Verwendung eines Walzöls als Kühlschmierstoff zu einem dünneren Band oder einer Folie unterzogen. Darüber hinaus kann das Band oder die
- 20 Folie noch weitere bekannte Behandlungsverfahren erfahren (Glühen, thermisches oder chemisches Entfetten).
- [0004]** Im Verfahrensschritt des Warmwalzens erfolgt eine große Umformung des Aluminiumbarrens zu einem Aluminiumband. Dabei werden in den Warmwalzgerüsten als Kühlschmierstoffe üblicherweise Walzemulsionen eingesetzt. Dies liegt daran, dass die Temperaturen beim Warmwalzen von Aluminium in der Regel ca. 500°C erreichen können. Bei diesen Temperaturen würde ein reines Walzöl ansonsten sofort verbrennen. Bei diesen Walzemulsionen handelt
- 25 es sich um Öl in Wasser Emulsionen (O/W). Die Ölkonzentration einer Warmwalzemulsion beträgt in der Regel ca. 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Warmwalz-emulsion.
- [0005]** Die für das Warmwalzen verwendeten Walzemulsionen dienen einerseits dazu das Walzgut und die Walze zu schmieren, sowie das Walzgut kontinuierlich abzukühlen, andererseits dazu den beim Walzen entstehenden Aluminiumabrieb aus dem Walzspalt zwischen der Walze und dem Walzgut zu entfernen, damit auf der Oberfläche des Walzguts keine Rückstände verbleiben, die sich negativ auf die Oberflächenbeschaffenheit und -eigenschaften des Walzguts
- 30 auswirken können.
- [0006]** Eine typische Warmwalzemulsion weist einen Ölgehalt von 2-10% auf. Hauptbestandteil ist in der Regel ein mineralölbasiertes Grundöl, dem zusätzliche Additive zugesetzt werden, um beispielsweise die Schmierfähigkeit, die Öl-Partikelgrößenverteilung oder den Korrosionsschutz zu kontrollieren
- 35 **[0007]** Übliche Schmieradditive sind beispielsweise Fettalkohole, Fettsäuren und Fettsäureester.
- [0008]** Die eingesetzten Fettsäuren dienen insbesondere in der Kombination mit Aminen zusätzlich als Emulgatoren für die Ölphase der Walzemulsion und haben einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität und Tröpfchengrößenverteilung der Walzemulsion.
- [0009]** Darüber hinaus werden häufig als zusätzliche Emulgatoren sogenannte nicht-ionische Emulgatoren verwendet,
- 40 welche gegenüber den ionischen Emulgatoren eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Fremd-Ionen aufweisen.
- [0010]** Nachteilig am Einsatz von Fettsäuren ist, dass diese mit den Bestandteilen des Walzguts, insbesondere mit dem während des Umformens gebildeten Walzabrieb, reagieren können. Dabei können sich Metallseifen, hauptsächlich Aluminiumseifen, bilden. Auch Fettalkohole können nach Oxidation des Alkohols zur Säure mit Aluminiumabrieb zu Aluminiumseifen reagieren. Die gebildeten Aluminiumseifen sind einerseits wichtig für die Schmierfähigkeit der Walzemulsion, haben allerdings nur eine begrenzte Löslichkeit in der Walzemulsion und bilden mit den Aluminium-Abriebteilchen Agglomerate. Diese schwerlöslichen Metallseifen und die Metallseifen/Metallabrieb-Agglomerate lagern sich an
- 45 den Bauteilen des Warmwalzgerüsts ab und können zu erheblichen Ablagerungen insbesondere am Walzgerüst führen. Durch diese Ablagerungen kann es zu einem starken korrosiven Angreifen der Gerüstkomponenten des Warmwalzgerüsts kommen.
- 50 **[0011]** Wenn solche Metallseifen bzw. Metallseifen/Metallabrieb-Agglomerate sich von Bauteilen des Walzstuhls, Warmwalzwerks oder von Rohrwandungen lösen und auf das Aluminiumband bzw. die Aluminiumfolie gelangen, kann es auch zu visuell sichtbaren Fehlerbildern auf dem Walzgut kommen, die durch die folgenden Prozessschritte zur Fertigstellung des Bands oder der Folie nicht mehr zu beseitigen sind.
- [0012]** Ferner kann durch die Reaktion der Fettsäuren mit dem Aluminiumabrieb unter Bildung von Metallseifen der Walzemulsion nach und nach der Anteil an Fettsäure in der Walzemulsion sinken. Wie oben bereits beschrieben wirkt die Fettsäure in der Walzemulsion als Emulgator, der die Öltröpfchen in der wässrigen Phase, und damit die Emulsion als Ganzes stabilisiert. Die Reduktion des Fettsäureanteils durch Metallseifenbildung führt folglich neben einer Verschlamung der Emulsion durch die Bildung der Metallseifen zusätzlich zu einer Destabilisierung der Emulsion.
- 55

[0013] Zwar weisen Fettsäureester im Gegensatz zu Fettsäuren und Fettalkoholen nicht das Problem der Metallseifenbildung auf und tragen somit nicht zur Destabilisierung der Emulsion bei. Nachteilig am Einsatz von Fettsäureestern ist allerdings, dass größere Mengen hiervon erforderlich sind, um eine gute Schmierwirkung zu erhalten. Ferner sind die Fettsäureester in der Regel deutlich teurer als die entsprechenden Fettsäuren.

[0014] Ein weiterer Faktor, der die Stabilität der Walzemulsion beeinträchtigt ist der Eintrag von Fremddölen, wie beispielsweise Hydrauliköl aus Leckagen von Pumpen an der Warmwalzanlage.

[0015] Eine Destabilisierung der Emulsion ist gekennzeichnet durch eine hohe mittleren Tropfengrößenverteilung der Öltröpfchen sowie dem Vorhandensein von größeren Mengen an freiem nicht emulgiertem Öl. Nimmt die Destabilisierung Überhand, dann wirkt sich dies in Summe negativ auf den Walzprozess aus. Zudem steigt der Verbrauch der Walzemulsion und es können zum Teil erhebliche Verschlammungsprobleme an der Anlage beobachtet werden. Eine stabile Walzemulsion weist dagegen nur eine geringe mittlere Tropfengrößenverteilung der Öltröpfchen auf und die Menge an freiem nicht emulgiertem Öl ist gering.

[0016] Damit eine gute Schmierfähigkeit der Walzemulsion gegeben ist, darf diese in der Regel allerdings auch nicht zu stabil sein, denn auch dies führt zu mangelhaften Walzergebnissen aufgrund einer zu geringen Schmierleistung.

[0017] Um eine ausreichend gute Schmierfähigkeit der Walzemulsion zu gewährleisten, ist folglich eine ausgewogene Stabilität der Walzemulsion von herausragender Bedeutung. Unter einer ausgewogenen Stabilität versteht man, dass die Stabilität der Walzemulsion weder zu hoch ist noch zu gering ist, sondern sich im idealen Bereich zwischen diesen beiden Punkten befindet.

[0018] Die Einstellung der Emulsionsstabilität beeinflusst maßgeblich die Produkt- und Prozessqualität. Mit abnehmender Schmierfähigkeit der Walzemulsion steigt der Anteil an Aluminiumabrieb, der die Gefahr von visuell sichtbaren Fehlerbildern auf dem Walzgut erhöht und sich ferner durch Bildung von Metallseifen mit den in der Emulsion enthaltenen Fettsäuren wiederum negativ auf die Stabilität der Emulsion auswirkt sowie die Korrosion am Walzgerüst begünstigt.

[0019] In der Regel wird der Zustand der Walzemulsion beim Warmwalzen daher überwacht. Verringert sich die Stabilität der Emulsion unvorteilhaft, was beispielsweise durch Messung der mittleren Tropfengrößenverteilung der Walzemulsion ermittelt werden kann, wird üblicherweise durch geeignete Maßnahmen, wie beispielsweise durch teilweisen oder vollständigen Austausch der Walzemulsion, gegengesteuert. Der Austausch der gesamten Walzemulsion oder von Teilen der Walzemulsion ist allerdings unwirtschaftlich, da dieser neben den Kosten für die Rohstoffe der neuen Walzemulsion auch zu erheblichen Standzeiten des Walzgerüsts führt.

[0020] Vor diesem Hintergrund liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde ein Kühlschmierstoffkonzentrat für das Warmwalzen von Aluminium bereitzustellen, die dem das Kühlschmierstoffkonzentrat enthaltenden Kühlschmierstoff eine ausgewogene Emulsionsstabilität verleiht und durch deren Verwendung im Kühlschmierstoff zum Warmwalzen die oben genannten Probleme daher nicht oder nur in deutlich geringerem Maße auftreten.

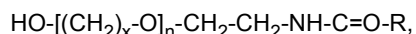
[0021] Gelöst wurde diese Aufgabe durch ein Kühlschmierstoffkonzentrat für das Warmwalzen von Aluminium, wobei dieses mindestens ein alkoxyliertes Fettsäureamid, mindestens ein Amin sowie mindestens eine Fettsäure enthält.

[0022] Es wurde überraschend gefunden, dass ein Kühlschmierstoffkonzentrat, welches mindestens eine Kombination der oben genannten Additive umfasst, bei Einsatz in einem Kühlschmierstoff für das Warmwalzen von Aluminium zu einer ausgewogen stabilen Walzemulsion führt, bei der die Bildung von Metallseifen und Metallabrieb deutlich reduziert ist. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein erfindungsgemäßer Kühlschmierstoff enthaltend das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat. Ein Kühlschmierstoff, enthaltend das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat, muss im Vergleich zu einem aus dem Stand der Technik üblichen Kühlschmierstoff unter gleichen Einsatzbedingungen in der Warmwalzanlage wesentlich seltener teilweise oder vollständig ausgetauscht werden und weist deutlich länger gute Schmiereigenschaften auf. Ferner kommt es bei Verwendung eines Kühlschmierstoffs enthaltend das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat zum Walzen, insbesondere Warmwalzen, von Aluminium zu einer deutlichen Verminderung des Korrosionsangriffs durch Metallseifen und Metallabrieb/Metallabrieb-Agglomeraten am Warmwalzgerüst. Es wurde ferner beobachtet, dass ein Kühlschmierstoff enthaltend das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat eine geringere Empfindlichkeit gegenüber dem Eintrag von Fremddölen in den Kühlschmierstoff aufweist. Insgesamt führt die Verwendung des Kühlschmierstoffs, enthaltend das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat, zum Walzen, insbesondere zum Warmwalzen, von Aluminium damit im Vergleich zu herkömmlichen Kühlschmierstoffen zu einer deutlich verbesserten Produkt- und Prozessqualität.

[0023] Unter einem Kühlschmierstoffkonzentrat, wie hier verwendet, wird eine Zusammensetzung verstanden, die durch Mischen von höchstens 10 Gew.-% Kühlschmierstoffkonzentrat mit mindestens 90 Gew.-% Wasser einen Kühlschmierstoff ergibt. Bei dem Kühlschmierstoff handelt es sich um eine Öl-in-Wasser Emulsion, die alternativ auch als Warmwalzemulsion bezeichnet werden kann. Eine Warmwalzemulsion (rolling emulsion), wie hier verwendet, ist dabei in Abgrenzung zu einem Walzöl (rolling oil) zu verstehen, welches nur beim Kaltwalzen von Aluminium zum Einsatz kommt. Im Unterschied zum Walzöl, welches in der Regel auf paraffinischen Ölen basiert, basieren Warmwalzemulsionen in der Regel auf naphthenischen Ölen.

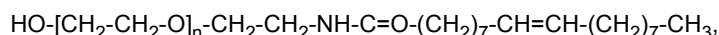
[0024] Das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat enthält mindestens ein alkoxyliertes Fettsäureamid.

[0025] Der Anteil des mindestens einen alkoxylierten Fettsäureamids in dem erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat kann 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kühlschmierstoffkonzentrats, betragen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das mindestens eine alkoxylierte Fettsäureamid ausgewählt, aus der Gruppe bestehend aus ethoxylierten Fettsäureamiden und propoxylierten Fettsäureamiden sowie deren Mischungen. Das alkoxylierte Fettsäureamid kann die folgende allgemeine Formel aufweisen:



wobei $x = 2$ oder 3 ist, $n = 1-4$ und R ein gesättigter oder ein einfach oder mehrfach ungesättigter $\text{C}_{14}-\text{C}_{22}$ -Alkylrest ist.

[0026] Besonders bevorzugt ist das mindestens eine alkoxylierte Fettsäureamid ein ethoxyliertes Fettsäureamid, ganz besonders bevorzugt ein ethoxyliertes Fettsäureamid der folgenden Formel:



wobei $n = 1-4$, vorzugsweise $2-3$, ist. Das alkoxylierte Fettsäureamid wirkt bei Einsatz des erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrats im erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff als nichtionischer Emulgator.

[0027] Das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat enthält ferner mindestens ein Amin. Es hat sich als besonders praxisgerecht erwiesen, wenn als Amin ein Aminoalkohol eingesetzt wird. Besonders bevorzugt ist das mindestens eine Amin Triethanolamin. Der Anteil des mindestens einen Amins im erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat kann zwischen 1 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kühlschmierstoffkonzentrats, betragen.

[0028] Schließlich enthält das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat mindestens eine Fettsäure. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil der mindestens einen Fettsäure an dem erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat zwischen 5 und 28 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kühlschmierstoffkonzentrats. Bevorzugt ist die mindestens eine Fettsäure ausgewählt aus gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten $\text{C}_{14}-\text{C}_{22}$ -Fettsäuren sowie deren Mischungen, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Margarinsäure, Margaroleinsäure, Stearinsäure, Petroselinäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Linolsäure, Alpha-Linolensäure, Gamma-Linolensäure, Calendulasäure, Punichinsäure, Alpha-Eleostearinsäure, Beta-Eleostearinsäure, Stearidonsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Arachidonsäure, Eicosapentensäure, Gadoleinsäure, Gondoensäure, Heneicosansäure, Behensäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Docosadiensäure, Docosatetraensäure, Docosapentaensäure, Docosahexaensäure sowie Mischungen davon. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die mindestens eine Fettsäure eine einfach oder mehrfach ungesättigte Cis-Fettsäure, insbesondere Ölsäure. Das im erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat enthaltene Amin geht mit der Fettsäure bei Verwendung im erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff eine Säure-Base-Reaktion ein. Durch diese Reaktion bildet sich aus der Fettsäure eine organische Seife.

[0029] Das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat kann neben der Fettsäure als Schmieradditiv zusätzlich eine oder mehrere veresterte Fettsäuren als Schmieradditive enthalten. Typischerweise werden hierfür Polyol Ester, insbesondere Neopentylglycoldiester-, Trimethylolpropantriester und/oder Pentaerythritoltetraester, der oben genannten Fettsäuren, insbesondere der Ölsäure, verwendet. Der Anteil der einen oder mehreren veresterten Fettsäure/n im erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat kann zwischen 0 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kühlschmierstoffkonzentrats, betragen.

[0030] Das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat kann ferner mindestens ein Grundöl auf Basis gesättigter zyklischer Kohlenwasserstoffe enthalten. Im Sinne der Erfindung bedeutet "auf Basis gesättigter zyklischer Kohlenwasserstoffe", dass das Grundöl mehr als 50 Gew.-% gesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe bezogen auf das Gesamtgewicht des Grundöls enthält. Bevorzugt besteht das Grundöl auf Basis gesättigter zyklischer Kohlenwasserstoffe aus 85 bis 95 Gew.-% gesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen und 5 bis 15 Gew.-% gesättigten linearen Kohlenwasserstoffen. Vereinfachend können diese Grundölmischungen auch als naphthenbasierte Grundöle bezeichnet werden. Der Anteil des mindestens einen Grundöls am erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat kann 44 bis $85,5$ Gew.-%, insbesondere 55 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kühlschmierstoffkonzentrats, betragen. Es hat sich als besonders praxisgerecht erwiesen, wenn das Grundöl eine Viskosität von 20 bis $40 \text{ mm}^2/\text{s}$ (cSt), insbesondere 23 bis $27 \text{ mm}^2/\text{s}$ (cSt), gemessen nach ASTM D445 aufweist. Diese Viskosität liefert gute Fließeigenschaften im Warmwalzgerüst und ermöglicht eine gleichmäßige Schmierung und Kühlung des Walzguts.

[0031] Das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat kann ferner $0,5$ bis 10 Gew.-% Additive enthalten. Als Additive sind die dem Fachmann üblicherweise für Kühlschmierstoffkonzentrate für das Warmwalzen von Aluminium geläufigen Additive grundsätzlich geeignet. Übliche Additive sind beispielsweise weitere nicht-ionische Emulgatoren, Hochdruckadditive, Antioxidantien, Korrosionsschutzmittel, Biozide, Lösungsvermittler.

[0032] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Additive frei von Korrosionsschutzmitteln und Bioziden. Frei im Sinne der Erfindung bedeutet, dass die Additive keine zusätzlichen Korrosionsschutzmittel und Biozide enthalten. Es hat sich herausgestellt, dass das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat bei Einsatz im erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff trotz der Abwesenheit von Bioziden und Korrosionsschutzmitteln zu einer im Vergleich zu üblichen Korrosionsschutzmitteln verringerten Korrosion am Warmwalzgerüst sowie zu einer geringeren Verschlammung bei gleicher zeitlicher Betrachtung eines identischen Warmwalzprozesses führt. Vom Einsatz von Bioziden und Korrosionsschutzmitteln als Additiv kann daher im vorliegenden Kühlschmierstoffkonzentrat abgesehen werden. Hierdurch ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrats wirtschaftlicher und weniger gesundheits- und umweltgefährdend.

[0033] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat als Additiv mindestens ein Hochdruckadditiv und mindestens ein Antioxidans. Als das mindestens eine Hochdruckadditiv und das mindestens einen Antioxidans können alle dem Fachmann bekannten üblicherweise eingesetzten Hochdruckadditive und Antioxidantien grundsätzlich verwendet werden. Es hat sich allerdings als besonders praxisgerecht herausgestellt, wenn das mindestens eine Hochdruckadditiv ein Phosphorsäureester ist. Das mindestens eine Hochdruckadditiv kann in Mengen zwischen 1 und 8 Gew.-%, insbesondere zwischen 2 und 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kühlschmierstoffkonzentrats, im erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat enthalten sein. Das mindestens eine Antioxidans kann vorteilhaft in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kühlschmierstoffkonzentrats, im erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat enthalten sein.

[0034] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Kühlschmierstoff, enthaltend das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat und Wasser.

[0035] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der Kühlschmierstoff 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 7 Gew.-%, des erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrats und 90 bis 98 Gew.-%, insbesondere 93 bis 97 Gew.-%, Wasser, auf.

[0036] Bei dem verwendeten Wasser kann es sich vorteilhafterweise um entionisiertes Wasser handeln. Hierdurch kann die ausgewogene Stabilität des Kühlschmierstoffs und damit seine langlebig gute Schmierfähigkeit in besonderem Maße sichergestellt werden.

[0037] Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffs zum Walzen, insbesondere zum Warmwalzen, von Aluminium.

[0038] Die folgenden Beispiele und die Figur 1 dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

FIG. 1 Darstellung der ermittelten Reibekoeffizienten für den erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff sowie den Kühlschmierstoff nach dem Stande der Technik

[0039] Figur 1 zeigt die ermittelten Reibekoeffizienten des erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffes sowie des Kühlschmierstoffes nach dem Stand der Technik bei unterschiedlichen Rolling speeds.

BEISPIELE

Vergleich der Eigenschaften unterschiedlicher Kühlschmierstoffe

[0040] Es wurden zwei unterschiedliche Kühlschmierstoffkonzentrate durch Mischen der jeweils in der nachfolgenden Tabelle 1 genannten Mengen der genannten einzelnen Bestandteile hergestellt.

Tabelle 1:

Bestandteil	Kühlschmierstoffkonzentrat nach dem Stand der Technik	Erfindungsgemäßes Kühlschmierstoffkonzentrat
Grundöl	59.5 Gew.-%	57.5 Gew.-%
Ölsäure	20 Gew.-%	20 Gew.-%
Triethanolamin	3 Gew.-%	3 Gew.-%
Fettsäureester	5 Gew.-%	5 Gew.-%
Polyethylenglycoldodecylether	2 Gew.-%	2 Gew.-%
Phosphorsäureester	4.5 Gew.-%	4.5 Gew.-%
Antioxidans	1.5 Gew.-%	1.5 Gew.-%

(fortgesetzt)

Bestandteil	Kühlschmierstoffkonzentrat nach dem Stand der Technik	Erfindungsgemäßes Kühlschmierstoffkonzentrat
Lösungsvermittler	3 Gew.-%	3 Gew.-%
Wasser	1.5 Gew.-%	1.5 Gew.-%
Alkoxyliertes Fettsäureamid	0 Gew.-%	2 Gew.-%
Mittlere Tropfengrößenverteilung	2.9 μm	2.8 μm
Mittlere Reibungskoeffizienten μ	0.07	0.03
Abriebmengen	+	++
Korrosionsgrad	3	1

[0041] Jeweils 5 Gew.-% der hergestellten Kühlschmierstoffkonzentrate wurden mit 95 Gew.-% Wasser verdünnt und so die jeweiligen Kühlschmierstoffe hergestellt. Die mittlere Tropfengrößenverteilung, die Reibungskoeffizienten sowie die Korrosivität der derart hergestellten Kühlschmierstoffe wurden mittels der nachfolgend beschriebenen Methoden untersucht.

[0042] Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass der erfindungsgemäße Kühlschmierstoff, enthaltend das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat, eine ähnliche Tropfengrößenverteilung, sowie geringere Reibungskoeffizienten aufweist als der Vergleichskühlschmierstoff, enthaltend ein Kühlschmierstoffkonzentrat gemäß dem Stand der Technik. Der erfindungsgemäße Kühlschmierstoff, enthaltend das erfindungsgemäße Kühlschmierstoffkonzentrat, führt darüber hinaus zu verringerten Abriebmengen während des Schmierens und weist eine deutlich geringere Korrosivität auf als der Vergleichskühlschmierstoff, enthaltend Kühlschmierstoffkonzentrat gemäß dem Stand der Technik.

Herstellung der Kühlschmierstoffe aus den Kühlschmierstoffkonzentraten

[0043] Wasser wird in einem Becherglas vorgelegt und auf 55 °C erwärmt. Das entsprechende Kühlschmierstoffkonzentrat wird eingewogen (5 Massen%) und zum Wasser gegeben. Während der Zugabe und weitere 40 s nach der Zugabe wird die Mischung mit dem Ultra-Turrax bei 11000 U/min bearbeitet. Anschließend wird die entstandene Emulsion mit einem Uhrglas abgedeckt und für die entsprechenden Untersuchungen (Tropfengrößenverteilung, Reibungseigenschaften) verwendet.

Ermittlung der mittleren Tropfengrößenverteilung

[0044] Die Bestimmung der mittleren Tropfengrößenverteilung erfolgte mit Hilfe eines Malvern Master Sizers 2000 der Firma Malvern Panalytical. Nach dem Ansetzen der zu untersuchenden Kühlschmierstoffen wurde eine Probe für die Bestimmung der mittleren Tropfengrößenverteilung blasenfrei in das Messgefäß gegeben und nach jeweils 10, 20, 40, 60 und 90 Minuten vermessen. Als mittlere Tropfengrößenverteilung in den hier angegebenen Beispielen wurden die entsprechenden d(4,3) Werte aus den Messprotokollen der Messungen nach 10 Minuten verwendet.

Ermittlung der Reibeigenschaften (Reibungskoeffizienten und Abriebmenge)

[0045] Die Reibeeigenschaften wurden mittels einer Mini-traction-machine (MTM) der Firma PCS Instruments ermittelt. Als Testobjekte wurden 3/4" Chromstahl und eine Scheibe (275 μm AlMg4.5Mn0.4) verwendet. Als Anpressdruck wurden 40 N verwendet. Das Slide-to-Roll-ratio (SRR) wurde auf 50% eingestellt und der Test bei einer Kühlschmierstofftemperatur von 80 °C durchgeführt. Als Testmedium wurde frisch angesetzter Kühlschmierstoff, wie oben beschrieben hergestellt, verwendet. Während des Tests wurden Rolling Speeds zwischen 0.3 m/min und 192 m/min untersucht. Alle Rolling Speeds wurden 5-fach mit dem gleichen Kühlschmierstoff untersucht und die entsprechenden Reibungskoeffizienten ermittelt. Anschließend wurde der Kühlschmierstoff aus dem Testgefäß entnommen und durch frischen Kühlschmierstoff des gleichen Typs ersetzt. Es wurde erneut nach den beschriebenen Bedingungen eine 5-fach Bestimmung der Reibungskoeffizienten bei den verschiedenen Rolling Speeds vorgenommen. Alle 10 erhaltenen Messkurven wurden anschließend gemittelt. Als Reibungskoeffizienten sind die gemittelten Reibungskoeffizienten aller Messungen im Rolling-Speed Bereich zwischen 1 und 10 m/min angegeben. Die Messergebnisse können Figur 1 entnommen werden.

[0046] Der Kühlschmierstoff aus den Tests wurde gesammelt und die Abriebmenge optisch nach 24 h bei Raumtemperatur bewertet. Die Aluminiumscheiben und Stahlkugeln wurden gewaschen und der Verschleiß und die Abriebmenge hier ebenfalls optisch bewertet.

[0047] Die in der Tabelle 1 dargestellte Bewertung der Abriebmengen folgt folgendem Bewertungsmaßstab:

-	deutlicher Abrieb erkennbar
+	wenig Abrieb erkennbar
++	kaum Abrieb erkennbar

Ermittlung des Korrosionsgrads

[0048] Die Korrosivität der einzelnen Kühlschmierstoffe wurde mittels DIN 51 360 - 2, modifiziert, ohne Salzaddition, ermittelt. Zur Anwendung kam hierbei das kommerziell erhältliche Testkit profluid® CorrSet der Firma Profluid. Es wurden Grauguss-Späne auf einem Filterpapier mit dem Kühlschmierstoff bedeckt und für 2 h bei 30 °C gelagert. Nach zwei Stunden wurde das Filterpapier gereinigt und getrocknet und der Korrosionsgrad anhand der in der Gebrauchsanweisung des Kits dargestellten Ableseschemas ermittelt. Als Testflüssigkeit wurde jeweils Kühlschmierstoffe aus den MTM Reibungsversuchen verwendet.

[0049] Die in der Tabelle 1 dargestellte Bewertung des Korrosionsgrads folgt folgendem Bewertungsmaßstab:

0	keine Korrosionsflecken auf dem Filterpapier sichtbar
1	kaum Korrosionsflecken auf dem Filterpapier sichtbar
2	einige Korrosionsflecken auf dem Filterpapier sichtbar
3	deutliche Korrosionsflecken auf dem Filterpapier sichtbar
4	viele Korrosionsflecken auf dem Filterpapier sichtbar

Patentansprüche

- Kühlschmierstoffkonzentrat für das Warmwalzen von Aluminium, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses mindestens ein alkoxyliertes Fettsäureamid, mindestens ein Amin sowie mindestens eine Fettsäure enthält.
- Kühlschmierstoffkonzentrat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der mindestens einen Fettsäure zwischen 5 und 28 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kühlschmierstoffkonzentrats beträgt.
- Kühlschmierstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des mindestens einen alkoxylierten Fettsäureamids 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kühlschmierstoffkonzentrats beträgt.
- Kühlschmierstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Amin Triethanolamin ist.
- Kühlschmierstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kühlschmierstoffkonzentrat ferner mindestens ein Grundöl auf Basis gesättigter zyklischer Kohlenwasserstoffe enthält.
- Kühlschmierstoffkonzentrat nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Grundöl auf Basis gesättigter zyklischer Kohlenwasserstoffe aus 85 bis 95 Gew.-% gesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen und 5 bis 15 Gew.-% gesättigten linearen Kohlenwasserstoffen besteht.
- Kühlschmierstoffkonzentrat nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des mindestens einen Grundöls 44 bis 85,5 Gew.-%, insbesondere 55 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kühlschmierstoffkonzentrats beträgt.
- Kühlschmierstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das min-

destens eine alkoxylierte Fettsäureamid ausgewählt ist, aus der Gruppe bestehend aus ethoxylierten Fettsäureamiden und propoxylierten Fettsäureamiden sowie deren Mischungen.

9. Kühlschmierstoffkonzentrat nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine alkoxylierte Fettsäureamid ein ethoxyliertes Fettsäureamid ist.

10. Kühlschmierstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Fettsäure ausgewählt ist aus C₁₄-C₂₂-Fettsäuren sowie deren Mischungen, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Margarinsäure, Margaroleinsäure, Stearinsäure, Petroselinäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Linolsäure, Alpha-Linolensäure, Gamma-Linolensäure, Calendulasäure, Punichinsäure, Alpha-Eleostearinsäure, Beta-Eleostearinsäure, Stearidonsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Arachidonsäure, Eicosapentensäure, Gadoleinsäure, Gondsäure, Heneicosansäure, Behensäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Docosadiensäure, Docosatetraensäure, Docosapentaensäure, Docosahexaensäure sowie Mischungen davon.

11. Kühlschmierstoffkonzentrat nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Fettsäure eine C₁₈-Fettsäure, insbesondere Ölsäure, ist.

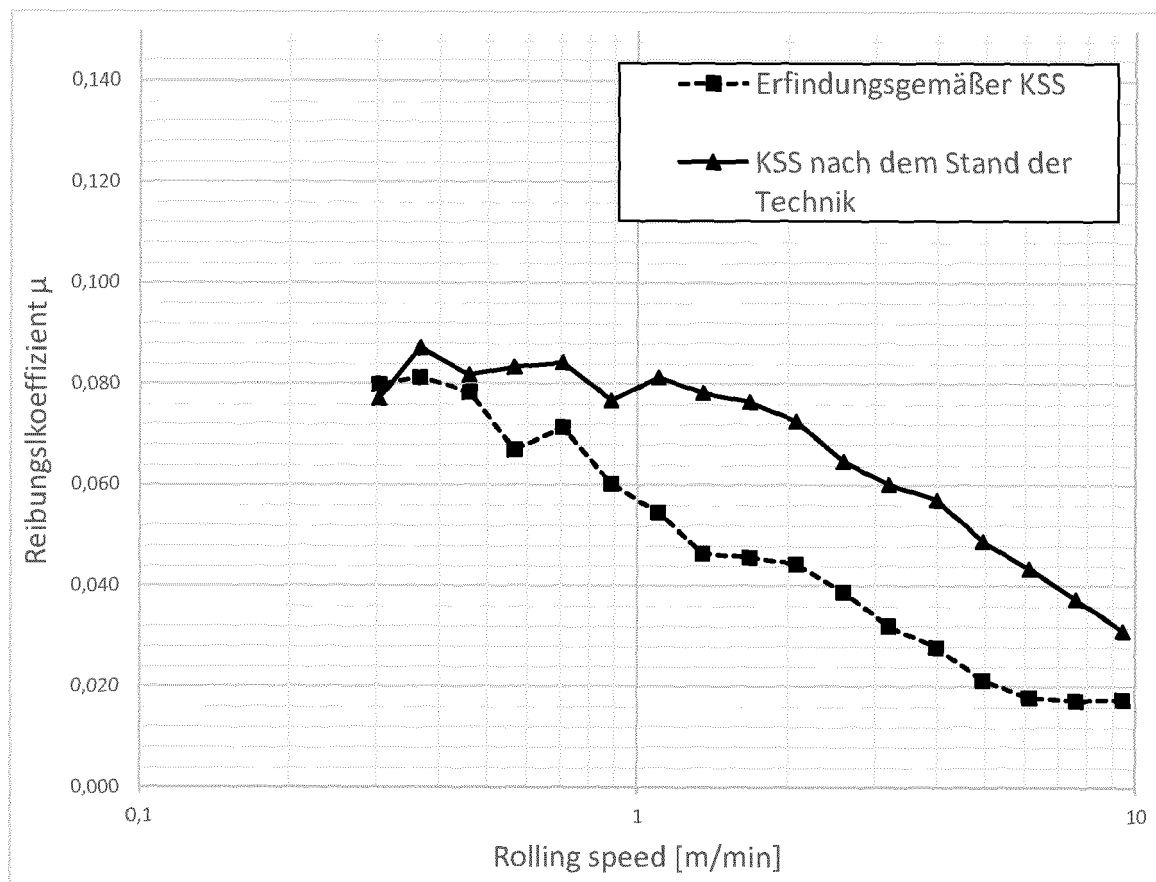
12. Kühlschmierstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kühlschmierstoffkonzentrat ferner 0,5 bis 10 Gew.-% Additive enthält.

13. Kühlschmierstoffkonzentrat nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Additive frei von Korrosionsschutzmitteln und Bioziden sind.

14. Kühlschmierstoff, enthaltend das Kühlschmierstoffkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 13 und Wasser.

15. Verwendung des Kühlschmierstoffs nach Anspruch 14 zum Walzen, insbesondere zum Warmwalzen, von Aluminium.

FIG. 1:





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 18 6523

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 362 430 A1 (ALUMINUM CO OF AMERICA [US]) 11. April 1990 (1990-04-11) * Seite 2, Zeile 48 - Seite 3, Zeile 26 * * Ansprüche; Beispiele *	1-15	INV. C10M169/04 C10M173/02
X	GB 1 176 076 A (MOBIL OIL CORP [US]) 1. Januar 1970 (1970-01-01) * Seite 1, Zeile 9 - Zeile 65 * * Seite 2, Zeile 70 - Seite 3, Zeile 50 * * Ansprüche; Beispiele *	1-6, 8-15	ADD. C10N30/06 C10N30/12 C10N30/00 C10N40/20
A	WO 2014/084171 A1 (NIPPON QUAKER CHEMICAL LTD [JP]) 5. Juni 2014 (2014-06-05) * Absatz [0008] - Absatz [0016] * * Absatz [0197] - Absatz [0204] * * Ansprüche; Beispiele *	1-15	
A	US 2016/186084 A1 (SCHILOWITZ ALAN M [US] ET AL) 30. Juni 2016 (2016-06-30) * Absatz [0144] - Absatz [0148] * * Ansprüche; Beispiele *	1-15	
A	WO 2004/092311 A1 (NIPPON OIL CORP [JP]; SHIBATA JUNICHI [JP]; KAMETSUKA HIROSHI [JP]) 28. Oktober 2004 (2004-10-28) * Absatz [0010] * * Absatz [0141] - Absatz [0143] * * Ansprüche; Beispiele *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 13. Dezember 2022	Prüfer Elflein, Eleonore
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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		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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 22 18 6523

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-12-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	EP 0362430	A1	11-04-1990	AU 610250 B2		16-05-1991
				EP 0362430 A1		11-04-1990
				US 4781848 A		01-11-1988
15	-----					
	GB 1176076	A	01-01-1970	DE 1644912 A1		11-02-1971
				GB 1176076 A		01-01-1970
				SE 349317 B		25-09-1972

20	WO 2014084171	A1	05-06-2014	JP 6316202 B2		25-04-2018
				JP WO2014084171 A1		05-01-2017
				MY 175750 A		08-07-2020
				WO 2014084171 A1		05-06-2014

25	US 2016186084	A1	30-06-2016	EP 3240880 A1		08-11-2017
				SG 11201704101U A		28-07-2017
				US 2016186084 A1		30-06-2016
				WO 2016109382 A1		07-07-2016

30	WO 2004092311	A1	28-10-2004	CN 1774495 A		17-05-2006
				JP 2004315669 A		11-11-2004
				KR 20060021828 A		08-03-2006
				TW 200512284 A		01-04-2005
				WO 2004092311 A1		28-10-2004

35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82