

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 903**

51 Int. Cl.:

<b>C10M 173/02</b>	(2006.01)	<b>C10M 125/30</b>	(2006.01)
<b>B21C 9/00</b>	(2006.01)	<b>C10M 129/40</b>	(2006.01)
<b>B21D 37/18</b>	(2006.01)	<b>C10M 133/04</b>	(2006.01)
<b>B21J 3/00</b>	(2006.01)	<b>C10M 133/06</b>	(2006.01)
<b>C10M 107/42</b>	(2006.01)	<b>C10M 133/42</b>	(2006.01)
<b>C10M 125/02</b>	(2006.01)	<b>C10M 147/02</b>	(2006.01)
<b>C10M 125/10</b>	(2006.01)	<b>C10M 159/06</b>	(2006.01)
<b>C10M 125/22</b>	(2006.01)	<b>C10M 159/20</b>	(2006.01)
<b>C10M 125/24</b>	(2006.01)	<b>C10N 10/04</b>	(2006.01)
<b>C10M 125/26</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2010 PCT/JP2010/004256**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11001653**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2010 E 10793827 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2450423**

54 Título: **Lubricante con base de agua para procesamiento plástico que tiene excelente resistencia a la corrosión y material de metal que tiene excelente elaborabilidad plástica**

30 Prioridad:

**29.06.2009 JP 2009153494**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.11.2019**

73 Titular/es:

**NIHON PARKERIZING CO., LTD. (100.0%)  
15-1, Nihonbashi 1-chome, Chuo-ku  
Tokyo 103-0027, JP**

72 Inventor/es:

**HATASAKI, KOSUKE;  
HARA, MASUMI;  
SERITA, ATSUSHI;  
FUJIWAKI, TAKESHI y  
TANAKA, MASANOBU**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

ES 2 731 903 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Lubricante con base de agua para procesamiento plástico que tiene excelente resistencia a la corrosión y material de metal que tiene excelente elaborabilidad plástica

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a lubricantes para trabajo plástico que van a usarse con el propósito de conferir resistencia a la corrosión a superficies de diversos materiales metálicos tales como hierro y acero, acero inoxidable, aluminio y aleaciones de aluminio, titanio y aleaciones de titanio, cobre y aleaciones de cobre y magnesio y aleaciones de magnesio en trabajo plástico en regiones frías tales como forja, trefilado, estirado de tubos, perfilado y prensado de rodillos y a materiales metálicos que tienen superficies sobre las que se forman películas aplicando y secando tales lubricantes. Para describir el campo técnico en más detalle, los lubricantes con base de agua para trabajo plástico se formulan generalmente con componentes solubles en agua como componentes lubricantes, tales como sales inorgánicas solubles en agua y polímeros solubles en agua. Debido a que estos componentes tienen alta afinidad por el agua y son escasamente resistentes al agua, en ambientes de alta temperatura/alta humedad, el vapor de agua en la atmósfera se infiltrará en las películas lubricantes y alcanzará las superficies de metal produciendo oxidación. Por ello, la presente invención se refiere a lubricantes con base de agua para trabajo plástico que tienen alta resistencia a la corrosión incluso en ambientes de alta temperatura/alta humedad y a materiales metálicos que tienen superficies sobre las que se forman películas de tales lubricantes.

10

15

20

**Antecedentes de la técnica**

En trabajo plástico tipificado por forja, trefilado, estirado de tubos, perfilado, prensado y similares, la fricción que se producen cuando las superficies de metal (especialmente, de troqueles y piezas que se mecanizan) se rozan de manera intensiva entre puede producir un aumento de energía de trabajo, generación de calor, fenómenos de gripado y similares, para los que se han usado diversos lubricantes con la intención de reducir la fuerza de rozamiento. De manera tradicional, se han usado aceites y jabones como lubricantes y se han aplicado a superficies de rozamiento como películas lubricantes fluidas para reducir la fuerza de rozamiento. Sin embargo, esto implica una gran generación de calor debido a un aumento del área de superficie y son insuficientes en lubricidad para trabajo plástico en el que se produce deslizamiento a alta presión de contacto, permitiendo que el gripado se produzca más fácilmente debido a una rotura en las películas lubricantes y así sucesivamente. Por tanto, se ha generalizado y usado ampliamente una técnica, en la que las superficies de material metálico se recubren de antemano con películas inorgánicas tales como películas de bórax y películas de fosfato cristalizado o películas sólidas tales como películas de resina con suficiente fuerza de película, que intervienen en la superficies de contacto entre troqueles y piezas que se mecanizan incluso a alta presión de contacto de modo que no puede producirse fácilmente una rotura en las películas lubricantes y puede evitarse el contacto directo entre metales.

25

30

35

40

45

50

55

60

Por otro lado, los requisitos para películas sólidas varían ampliamente y han aumentado rápidamente en los últimos años, incluyendo una reducción adicional de energía de trabajo, un aumento del trabajo, adaptación a trabajos refractarios, compatibilidad con el medio ambiente de procedimientos de formación de películas (por ejemplo, la fosfatización produce una gran cantidad de residuos industriales tal como lodos, que producen problemas en la conservación del medio ambiente) y adaptación para lubricar trabajo libre de polvo o libre de aceite. Para abordar estos requisitos mientras se considera la conservación del medio ambiente, se han desarrollado películas sólidas que tienen un alto grado de lubricidad. La técnica forma películas que tienen un alto grado de lubricidad a través de una etapa conveniente de aplicación de un lubricante con base de agua para trabajo plástico a superficies de piezas que se mecanizan y secado del lubricante. Se divulga en la referencia de patente 1 una técnica de este tipo, una composición lubricante para trabajo plástico de materiales metálicos, que contiene (A) una resina sintética, (B) una sal inorgánica soluble en agua y agua, en la que (B)/(A) (razón en masa de contenido de sólidos) es desde 0,25/1 hasta 9/1 y la resina sintética se disuelve o se dispersa. También se describe en la referencia de patente 1 que se prefiere incorporar del 1 al 20% en masa de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un jabón metálico, una cera, politetrafluoroetileno y un aceite como un componente lubricante y que al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un sulfato, un borato, un molibdato, un vanadato y un wolframato se prefiere como la sal inorgánica soluble en agua. Esta técnica es una excelente en la que se forma una película lubricante de componentes lubricantes tales como un jabón y una cera uniéndose en una película sólida que consiste en (A) la resina sintética y (B) la sal inorgánica soluble en agua y se recubre la película lubricante sobre una superficie de una pieza que se mecaniza para obtener una película lubricante que tiene un alto grado de trabajabilidad de una manera conveniente y que ahorra energía. Esta técnica se usa ampliamente principalmente en el campo de trabajo plástico y es una técnica prometedora porque se están desarrollando técnicas excelentes incluso en aplicaciones de trabajo intenso, que tienen una extensión de área de superficie mayor en comparación con la combinación de películas de fosfato y jabones industrialmente establecidos.

Referencia de patente 1: patente japonesa n.º 3881129

También se divulga en la referencia de patente 2, un lubricante con base de agua para trabajo plástico de materiales metálicos como una composición que contiene (A) al menos una sal inorgánica soluble en agua seleccionada del

65

grupo que consiste en un sulfato, un silicato, un borato, un molibdato y un wolframato y (B) una cera, disuelta o dispersada en agua opcionalmente con un agente tensioactivo, en la que la razón en masa de contenido de sólidos (B)/(A) está dentro del intervalo de 0,3 a 1,5. Esta técnica es una excelente en la que una sal inorgánica soluble en agua se usa como un componente principal de una película sólida y se incorpora una cera lubricante en la película sólida para proporcionar un alto grado de rendimiento de trabajo, de manera similar a la referencia de patente 1.

Referencia de patente 2: patente japonesa n.º 3984159

Tal como se establece en las referencias de patente 1 y 2, las sales inorgánicas solubles en agua y resinas solubles en agua son componentes esenciales de películas sólidas de lubricantes con base de agua para trabajo plástico, ya que las películas lubricantes que se componen de sales inorgánicas solubles en agua y/o resinas solubles en agua tienen suficiente fuerza de película y, tal como se mencionó anteriormente, intervienen en superficies de contacto entre troqueles y piezas que se mecanizan incluso a alta presión de contacto de modo que no puede producirse fácilmente una rotura en las películas lubricantes y puede evitarse el contacto directo entre metales. Para lubricantes con base de agua para trabajo plástico, por tanto, la combinación de películas sólidas que se componen de sales inorgánicas solubles en agua y/o resinas solubles en agua con aditivos deslizantes apropiados capaces de la reducción del coeficiente de fricción permite mantener buenas condiciones de lubricación durante el trabajo plástico.

Se describirá el mecanismo de formación de película de lubricantes con base de agua para trabajo plástico de que se componen de componentes solubles en agua. Las sales inorgánicas solubles en agua y resinas solubles en agua como los componentes solubles en agua se disuelven o se dispersan en agua en líquidos lubricantes de tratamiento y, cuando los lubricantes se aplican a superficies de material metálico seguido por secado, el agua como disolvente se evaporará de modo que pueden formarse las películas lubricantes. Entre tanto, las sales inorgánicas solubles en agua y las resinas solubles en agua se depositarán como sólidos sobre las superficies de material metálico para formar películas sólidas. Las películas sólidas así formadas poseen suficiente fuerza de película para resistir el trabajo plástico y, con aditivos deslizantes adecuados incorporados para reducir el coeficiente de fricción, presentan buena lubricidad durante el trabajo plástico.

Sin embargo, los componentes solubles en agua tienen deliquesencia y/o higroscopicidad debido a la solubilidad en agua, y por tanto, las películas sólidas formadas sobre las superficies de material metálico absorberán humedad ambiental absorbiendo vapor de agua en la atmósfera en ambientes de alta temperatura/alta humedad. A través de la absorción de humedad ambiental, las películas sólidas se hincharán con o se disolverán en agua, cambiando de manera gradual de sólido a fluido. Cuando las películas sólidas se fluidizan, la fuerza de película disminuirá sensiblemente, produciendo una rotura en las películas lubricantes en la superficie de contacto entre troqueles y piezas que se mecanizan a alta presión de contacto durante trabajo plástico y permitiendo que el contacto directo entre metales se produzca. Por tanto, los lubricantes para trabajo plástico cuyas películas sólidas se componen de componentes solubles en agua tales como sales inorgánicas solubles en agua y resinas solubles en agua absorben humedad ambiental en ambientes de alta temperatura/alta humedad para reducir mucho su lubricidad, trabajabilidad y resistencia al gripado.

Además, ya que los componentes solubles en agua absorben agua, la cual puede ser un medio de corrosión para metales, a través de la absorción de humedad ambiental, se producirá oxidación sobre superficies de material metálico. Cuando se produce oxidación, no se deteriorará sólo el aspecto sino también se degradará la precisión dimensional en superficies trabajadas. En trabajo plástico, es importante que un material metálico se conforme de manera exacta a la forma de un troquel cuando se prensa, con calidades más altas cuando las dimensiones son más precisas y las texturas de superficie forjadas son más suaves. Por tanto, la oxidación producida antes del trabajo de prensado aumenta la fuerza de rozamiento reduciendo de esa manera la lubricidad, conduciendo a la degradación de precisión dimensional y/o el deterioro de texturas de superficie forjadas tras la penetración de la oxidación a las superficies trabajadas. Además, la oxidación producida tras el trabajo de prensado aumenta la rugosidad de superficie en superficies trabajadas, conduciendo a la degradación de precisión dimensional y el deterioro de texturas de superficie forjadas.

Tal como se mencionó anteriormente, las películas lubricantes que se componen de componentes solubles en agua absorben humedad ambiental en ambientes de alta temperatura/alta humedad para producir la degradación de rendimiento de lubricación y oxidación. Por tanto, es difícil almacenar materiales metálicos sobre los que se forman películas lubricantes en exposición a la atmósfera durante un periodo prolongado de tiempo. Si un material metálico lubricado se coloca en un envase sellado herméticamente con un agente a prueba de humedad ambiental introducido para suprimir la absorción de humedad ambiental, el almacenamiento durante un periodo prolongado de tiempo será posible; en centros de producción, sin embargo, la producción en serie y almacenamiento en serie se realiza en muchos casos, y un método de almacenamiento de este tipo será industrialmente inviable.

Por otro lado, en fosfatización tipificada por bonderización, la reacción de conversión química se produce sobre la superficie de una pieza que se mecaniza para depositar un fosfato cristalino. Un fosfato es insoluble en agua y no absorberá humedad ambiental incluso en ambientes de alta temperatura/alta humedad. Por tanto, el rendimiento de lubricación no se degradará y, con excelente resistencia a la corrosión, no se producirán la degradación de precisión dimensional o el deterioro de texturas de superficie forjadas debidas a la oxidación. Por tanto, el almacenamiento

incluso en ambientes de alta temperatura/alta humedad durante un periodo prolongado de tiempo es posible, sin tener en cuenta los efectos de la absorción de humedad ambiental y la oxidación. Sin embargo, la fosfatización produce una gran cantidad de residuos industriales tal como lodos en tratamiento de película, que producen problemas en la conservación del medio ambiente.

5 Además, se han puesto en uso práctico sistemas en línea, que llevan a cabo de manera continua las etapas desde la formación de una película lubricante hasta el trabajo de prensado, como una contramedida para impedir la absorción de humedad ambiental. Según este método, debido a que el trabajo de prensado se realiza antes de la absorción de humedad ambiental, pueden ignorarse los efectos de la absorción de humedad ambiental sobre una película lubricante, y simultáneamente, puede mejorarse de manera conveniente la productividad. Según tales sistemas, sin embargo, la película lubricante absorberá humedad ambiental en casos donde, por ejemplo, se produzca un periodo prolongado de parada de la línea debida a alguna necesidad en producción tal como problemas y/o mantenimiento. Cuando la película lubricante tiene una temperatura de película más alta que la temperatura de aire exterior debido al precalentamiento en una etapa de secado, la humedad ambiental en la película tenderá a evaporarse y no se producirá absorción de humedad ambiental, pero cuando la temperatura desciende hasta la temperatura de aire exterior, empezará la absorción de humedad ambiental. En cualquier caso, la absorción de humedad ambiental por la película lubricante en el ambiente no puede evitarse cuando la temperatura de película desciende hasta la temperatura de aire exterior.

20 Se usan generalmente sales inorgánicas solubles en agua y resinas sintéticas en películas sólidas de lubricantes con base de agua para trabajo plástico y, entre la amplia variedad de tales resinas sintéticas, existen componentes que son menos susceptibles a la absorción de humedad ambiental en comparación con las sales inorgánicas solubles en agua. Específicamente, entre las resinas sintéticas descritas en la referencia de patente 1, pueden mencionarse resinas acrílicas, resinas de acetato de vinilo, resinas epoxídicas, resinas de uretano y resinas fenólicas. Estas resinas sintéticas tienen menos grupos hidrófilos responsables de la absorción de humedad ambiental en sus estructuras, con menos afinidad por el agua, y por tanto, son excelentes en resistencia al agua y menos susceptibles de realizar degradación debido a absorción de humedad ambiental. Sin embargo, estas resinas sintéticas se dispersan como partículas en los lubricantes con base de agua y, cuando los lubricantes con base de agua se calientan en uso con el propósito de acelerar el secado de las películas lubricantes, las partículas flocularán entre sí para deteriorar de manera inmediata el estado dispersado. Debido a que las sales inorgánicas solubles en agua existen como iones en los lubricantes con base de agua, pueden usarse calentadas por debajo de 80°C sin problemas en la estabilidad del líquido. Por tanto, las resinas sintéticas son inferiores en estabilidad de la dispersión en los lubricantes con base de agua con respecto a las sales inorgánicas solubles en agua.

35 Además, mientras que tales resinas sintéticas son excelentes en resistencia al agua, son malas en eliminación de la película, produciendo diversos fallos durante las etapas posteriores. Es preocupante que, si la eliminación de la película es insuficiente, por ejemplo, los componentes de la película pueden contaminar un refrigerante de corte durante una etapa de corte tras el trabajo de prensado y, para un caso de partes de engranajes, pueden contaminar un aceite lubricante tras el montaje en el equipo de transporte. Además, cuando se lleva a cabo revestimiento tras una etapa de eliminación de la película, los componentes de la película no pueden sólo contaminar la disolución de revestimiento sino también producir fallos de revestimiento en la parte donde permanecen los componentes de la película.

45 Para la eliminación de la película, se describe en la referencia de patente 3 una composición lubricante para formar películas lubricantes que pueden eliminarse aclarando con agua, con uso de una resina sintética excelente en propiedades de eliminación de la película como película sólida. Esta técnica es una composición lubricante para formar películas lubricantes que pueden eliminarse aclarando con agua, que comprende (a) al menos uno seleccionado de poliésteres solubles en agua que tienen un peso molecular promedio de 30.000 a menos de 500.000 y polisacáridos solubles en agua, (b) al menos uno seleccionado de poliamidas solubles en agua, (c) al menos uno seleccionado de ceras que tienen un punto de fusión de 50 a 130°C y (d) agua, en la que la razón en peso de (a)/(b) es de 50/1 a 1/50, y el contenido de (c) es de 3 a 90 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la suma de (a) y (b). Sin embargo, la película sólida de este lubricante se basa principalmente en una resina sintética, sin componentes incorporados para mejorar la fuerza de película tal como sales inorgánicas solubles en agua. Por tanto, no tiene suficiente fuerza de película para trabajo plástico, permitiendo una rotura en la película a alta presión de contacto y produciendo gripado con troqueles. Un lubricante de este tipo es por tanto insuficiente en rendimiento en condiciones de trabajo rigurosas.

Referencia de patente 3: patente japonesa n.º 3285962

60 Por tanto, aún no se han obtenido lubricantes con base de agua para trabajo plástico que se componen de componentes solubles en agua, con los que no se producirá degradación de lubricidad o resistencia al gripado por absorción de humedad ambiental incluso en ambientes de alta temperatura/alta humedad y que son excelentes en resistencia a la corrosión de modo que no se producirán la degradación de precisión dimensional o el deterioro de texturas de superficie forjadas debido a la oxidación en las superficies trabajadas. Además, aún no se han obtenido lubricantes con base de agua que puedan usarse mientras se calientan y que proporcionen una retirada fácil de la película.

En otro aspecto, debido a que los lubricantes con base de agua para trabajo plástico en las referencias de patente 1 y 2 tienen alta afinidad por el agua y baja resistencia al agua, permitirá, en ambientes de alta temperatura/alta humedad, al vapor de agua en la atmósfera infiltrarse en películas lubricantes y alcanzar superficies de material metálico para producir oxidación. Cuando se produce oxidación, no sólo se deteriorará el aspecto sino también se degradará la precisión dimensional en superficies trabajadas. En trabajo plástico, es importante que un material metálico se conforme de manera exacta a la forma de un troquel cuando se prensa, con cualidades más altas cuando las dimensiones son más precisas y las texturas de superficie forjadas son más suaves. Por tanto, la oxidación producida antes del trabajo de prensado aumenta la fuerza de rozamiento reduciendo de este modo la lubricidad, conduciendo a la degradación de precisión dimensional y/o el deterioro de texturas de superficie forjadas a través de la penetración del óxido en las superficies trabajadas. Además, la oxidación producida tras el trabajo de prensado aumenta la rugosidad de superficie en las superficies trabajadas, conduciendo a la degradación de precisión dimensional y al deterioro de texturas de superficie forjadas.

Por otro lado, en fosfatización tipificada por bonderización, la reacción de conversión química se produce sobre la superficie de una pieza que se mecaniza para depositar un fosfato cristalino. Un fosfato es insoluble en agua y tiene alta resistencia al agua, y por tanto, es excelente en resistencia a la corrosión, de modo que no ocurrirá la degradación de precisión dimensional o el deterioro de texturas de superficie forjadas debidas a la oxidación. Por tanto, el almacenamiento en ambientes de alta temperatura/alta humedad durante un periodo prolongado de tiempo es posible, sin tener en cuenta los efectos de la oxidación. Sin embargo, la fosfatización produce una gran cantidad de residuos industriales tal como lodos en tratamiento de película, produciendo problemas en la conservación del medio ambiente.

Se usan generalmente sales inorgánicas solubles en agua y resinas sintéticas en películas sólidas de agentes de tratamiento de películas lubricantes con base de agua, para trabajo plástico y, entre la amplia variedad de tales resinas sintéticas, existen componentes que son más resistentes al agua que las sales inorgánicas solubles en agua. Específicamente, entre las resinas descritas en la referencia de patente 1, pueden mencionarse resinas acrílicas, resinas de acetato de vinilo, resinas epoxídicas, resinas de uretano y resinas fenólicas. Estas resinas tienen menos grupos hidrófilos en sus estructuras, con menos afinidad por el agua, y por tanto, son altas en resistencia al agua y presentan excelente resistencia a la corrosión. Cuando se lleva a cabo conformado plástico, sin embargo, estas resinas sintéticas son malas en conformabilidad a superficies de material metálico durante deformación del material, reduciendo las películas restantes con el resultado de que no puede obtenerse suficiente resistencia a la corrosión. El documento US2007/105727 divulga lubricantes para trabajo plástico que comprenden un copolímero neutralizado alcalino de isobutileno-anhídrido maleico (1:1).

Por tanto, aún no se han obtenido lubricantes con base de agua para trabajo plástico que se componen de sales inorgánicas solubles en agua o resinas sintéticas como componentes principales, que son excelentes en resistencia a la corrosión en ambientes de alta temperatura/alta humedad y con los no puede producirse degradación de precisión dimensional ni deterioro de texturas de superficie forjadas debido a la oxidación en superficies trabajadas.

## Sumario de la invención

### Problemas que van a resolverse mediante la invención

La presente invención tiene como objeto proporcionar lubricantes con base de agua para trabajo plástico que son excelentes en resistencia a la corrosión incluso en ambientes de alta temperatura/alta humedad.

### Medios para resolver los problemas

La presente invención (1) es un lubricante con base de agua para trabajo plástico, que comprende

un componente de resina (A) que contiene un copolímero u homopolímero de monómeros que tienen un enlace etilénicamente insaturado, incluyendo al menos anhídrido maleico, en el que los restos de anhídrido maleico del componente de resina (A) se bloquean mediante imidación a una razón de bloqueo del 10 al 80%, y los restos de anhídrido maleico no bloqueados se neutralizan con un componente alcalino a un grado de neutralización del 40 al 100%, en el que una razón de anhídrido maleico con respecto a los monómeros totales es del 30 al 70% en moles en el componente de resina (A), y en el que el copolímero o homopolímero del componente de resina (A) tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 400.000;

un componente inorgánico (B) seleccionado de un componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) con un tamaño de partícula de 0,1 µm a 10 µm, siendo el tamaño de partícula un tamaño de partícula promedio, concretamente, una mediana de diámetro d<sub>50</sub> basándose en el volumen de partículas, medido con un analizador de distribución de tamaño de partícula, en el que el componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de magnesio básico, carbonato de calcio, carbonato de cinc básico, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, talco, mica, fosfato de calcio, fosfato de cinc y dihidrogenotripolifosfato de aluminio, y/o un componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>) que es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un

borato, un silicato, un vanadato, un molibdato y un wolframato; y

5 un componente lubricante sólido (C) seleccionado de ceras, politetrafluoroetileno, ácidos grasos y sales de los mismos, amidas grasas, disulfuro de molibdeno, disulfuro de wolframio, grafito, cianurato de melamina, mica sintética tratada orgánicamente, y compuestos de aminoácido que tienen una estructura estratificada,

en el que

10 cuando el componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) está incluido en el componente inorgánico (B), el componente de resina (A), el componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) y el componente lubricante sólido (C) tienen una masa de sólido en el intervalo de:

$$[(A) + (B_1)] / [(A) + (B_1) + (C)] = \text{de } 0,2 \text{ a } 0,97$$

15  $(A)/(B_1) = \text{de } 0,35 \text{ a } 3,85$ ; y

cuando el componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>) está incluido en el componente inorgánico (B), el componente de resina (A), el componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>) y el componente lubricante sólido (C) tienen una masa de sólido en el intervalo de:

20  $[(A) + (B_2)] / [(A) + (B_2) + (C)] = \text{de } 0,2 \text{ a } 0,97$

$(A)/(B_2) = \text{de } 0,2 \text{ a } 8$ .

25 La presente invención (2) es el lubricante con base de agua para trabajo plástico según la invención (1), en el que la imitación se produce a través del uso de amoniaco.

La presente invención (3) es el lubricante con base de agua para trabajo plástico según la invención (1) o (2), en el que los monómeros tienen un enlace etilénicamente insaturado que comprende isobutileno y/o estireno.

30 La presente invención (4) es el lubricante con base de agua para trabajo plástico según una cualquiera de las invenciones (1) a (3) en el que el componente alcalino del componente de resina (A) es al menos uno seleccionado de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y amoniaco.

35 La presente invención (5) se caracteriza porque se selecciona un componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) como el componente inorgánico (B). Las películas formadas con lubricantes convencionales tienden a absorber vapor de agua en la atmósfera en ambientes de alta temperatura/alta humedad porque los componentes solubles en agua son más o menos deliquescentes y/o higroscópicos y tienen fuerte afinidad por el agua. Por tanto, las películas lubricantes compuestas de componentes solubles en agua sufren de la degradación de rendimientos de lubricación tales como lubricidad, trabajabilidad y resistencia al gripado debido a la absorción de humedad ambiental durante trabajo plástico. Además, las películas lubricantes absorberán agua, que puede ser un medio de corrosión, a través de la absorción de humedad ambiental permite la oxidación. Por tanto, la presente invención (5) tiene como objeto proporcionar lubricantes con base de agua para trabajo plástico, con los que no se producirá degradación de lubricidad, trabajabilidad y resistencia al gripado debido a la absorción de humedad ambiental incluso en ambientes de alta temperatura/alta humedad y que son anticorrosivos y excelentes en resistencia a la absorción de humedad ambiental y resistencia a la corrosión; y materiales metálicos que tienen superficies sobre las que se forman películas.

50 La presente invención (5) es el lubricante con base de agua para trabajo plástico según una cualquiera de las invenciones (1) a (4) en el que el componente inorgánico (B) es un componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>).

La presente invención (6) se caracteriza porque se selecciona un componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>) como el componente inorgánico (B). Debido a que las películas formadas con lubricantes convencionales tienen fuerte afinidad por el agua como componente y son bajas en resistencia al agua, permitirán, en ambientes de alta temperatura/alta humedad, al vapor de agua en la atmósfera infiltrarse en películas lubricantes y alcanzar superficies de metal para producir oxidación. Por tanto, la presente invención (6) tiene como objeto proporcionar lubricantes con base de agua para trabajo plástico que son anticorrosivos incluso en ambientes de alta temperatura/alta humedad y materiales metálicos que tienen superficies sobre las que se forman películas, combinando un componente de resina (A) y un componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>).

60 La presente invención (6) es el lubricante con base de agua para trabajo plástico según la invención (1) a (5) en el que el componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>) es al menos uno seleccionado de un molibdato y un wolframato.

65 La presente invención (7) es el lubricante con base de agua para trabajo plástico según una cualquiera de las invenciones (1) a (6) que contiene además un componente de aditivo anticorrosivo (D), cuya razón en masa es de 0,01 a 0,1 basándose en el contenido de sólidos total.

La presente invención (8) es el lubricante con base de agua para trabajo plástico según la invención (7) en el que el componente de aditivo anticorrosivo (D) es al menos uno seleccionado de un nitrito, un fosfato, una amina, un azol, un permanganato, un peróxido, un carbonato, un compuesto de circonio, un compuesto de calcio, un compuesto de magnesio, un compuesto de cinc y un compuesto de bismuto.

La presente invención (9) es un material metálico, excelente en trabajabilidad plástica, que comprende una superficie sobre la que se forma una película aplicando y secando el lubricante con base de agua para trabajo plástico según una cualquiera de las invenciones (1) a (8).

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un dibujo que ilustra un método de una prueba de exposición interior tras el trabajo.

### Mejor modo de llevar a cabo la invención

Un lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención comprende un componente de resina que contiene un copolímero u homopolímero de monómeros que tienen un enlace etilénicamente insaturado, incluyendo al menos anhídrido maleico (A), un componente inorgánico (B) y un componente lubricante sólido (C) en el que los restos de anhídrido maleico del componente de resina (A) se bloquean con un compuesto que contiene nitrógeno a una razón de bloqueo del 10 al 80%, y los restos de anhídrido maleico no bloqueados se neutralizan con un componente alcalino a un grado de neutralización del 40 al 100%. En primer lugar, se describirán componentes, composiciones y similares del lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención.

«Componentes»

{Componente (A)}

#### Monómeros de composición

El componente de resina (A) [material macromolecular (A)] comprende un copolímero u homopolímero de monómeros que tienen un enlace etilénicamente insaturado, incluyendo al menos anhídrido maleico. Por tanto, el copolímero u homopolímero tiene restos de anhídrido maleico en la estructura y puede disolverse o dispersarse en agua tras la neutralización mediante un componente alcalino. Por tanto, el componente de resina (A) se disuelve o se dispersa en un líquido lubricante usando agua como disolvente. Cuando el líquido lubricante se aplica sobre una superficie de material metálico y se seca para evaporar el agua, el componente de resina (A) se depositará sobre la superficie de material metálico, durante lo cual los restos de anhídrido maleico formarán un enlace sólido con la superficie del material para proporcionar una buena adhesión. Además, los restos de anhídrido maleico del componente de resina (A) tienden a adherirse y unirse de manera sólida a las superficies de partículas del componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) de modo que el componente de resina (A) puede ser un excelente aglutinante para el componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>). Por tanto, el componente de resina (A) en combinación con el componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) funcionará como formador de película particularmente preferible para películas lubricantes.

En el presente documento, "monómeros que contienen un enlace etilénicamente insaturado" aparte de anhídrido maleico pueden incluir preferiblemente  $\alpha$ -olefinas (por ejemplo, isobutileno), estireno y ésteres de vinilo (por ejemplo, acetato de vinilo). Un componente de resina (A) particularmente preferido es un copolímero de isobutileno y anhídrido maleico o de estireno y anhídrido maleico, que tiene una estructura en la que isobutileno o estireno y anhídrido maleico se disponen de manera alterna en unidades de monómero o bloques de monómero.

La razón de anhídrido maleico basándose en los monómeros totales en el copolímero del componente de resina (A) es del 30 al 70% en moles. Mientras que la razón molar de isobutileno o estireno con respecto a anhídrido maleico en una molécula, mencionada anteriormente como una realización preferida, es preferiblemente de 1 a 1, no se limitará a la misma siempre que la solubilización o dispersión en agua sea posible y se obtenga la adhesión de superficie de los materiales.

#### Bloqueo

El copolímero del componente de resina (A) se caracteriza porque los restos de anhídrido maleico se bloquean mediante un compuesto que contiene nitrógeno a una razón de bloqueo del 10 al 80% (preferiblemente del 30 al 60%). En el presente documento, una razón de bloqueo se define como el número de moles de anhídrido maleico bloqueado mediante tratamiento de bloqueo basándose en el número total de 100 moles de anhídrido maleico del copolímero u homopolímero del componente de resina (A). Los procedimientos para bloquear pueden incluir imidación de los restos de anhídrido maleico y metalización haciendo reaccionar anhídrido maleico con un metal alcalinotérreo, tal como calcio o magnesio, un metal anfótero tal como cinc, aluminio, estaño o plomo o un metal de

transición tal como cromo, níquel, manganeso, hierro o cobre. Entre ellos, se prefiere la imidación de los restos de anhídrido maleico y la ciclación mediante imidación es más preferida. El bloqueo de restos de anhídrido maleico del componente de resina (A) puede conferir hidrofobicidad a los restos. Por tanto, la imidación de restos de anhídrido maleico puede suprimir la absorción de vapor de agua en los restos de modo que la resistencia a la absorción de humedad ambiental de películas lubricantes puede mejorarse. En el presente documento, resistencia a la absorción de humedad ambiental significa que las películas lubricantes no tendrán lubricidad o resistencia al gripado degradada incluso en ambientes de alta humedad. Además, los restos de anhídrido maleico bloqueados tienden a adherirse a metales. Por tanto, el anhídrido maleico imidado funciona como inhibidor en superficies de material metálico para mejorar la resistencia a la corrosión de películas lubricantes. Si la razón de imidación es demasiado alta, la razón de anhídrido maleico que puede someterse a apertura de anillo mediante neutralización con un componente alcalino será más baja, con el resultado de que la disolución o dispersión en agua puede ser imposible. Además, si la razón de imidación es demasiado baja, los efectos de la resistencia a la absorción de humedad ambiental y resistencia a la corrosión pueden no obtenerse suficientemente. Cuando la razón de imidación está por debajo del 10%, la resistencia a la absorción de humedad ambiental y la resistencia a la corrosión serán insuficientes, y cuando la razón está por encima del 80%, no puede realizarse solubilización en agua. Por tanto, la razón de imidación es del 10 al 80% (preferiblemente del 30 al 60%). En el presente documento, como compuestos que contienen nitrógeno para imidación, pueden mencionarse amoniaco y aminas primarias en general sin limitación, siendo preferido amoniaco. Los ejemplos de aminas primarias pueden incluir aminas primarias que tienen grupos alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, tales como metilamina, etilamina, n-propilamina e i-propilamina.

#### Neutralización

El copolímero u homopolímero del componente de resina (A) se caracteriza porque los restos de anhídrido maleico no bloqueados se neutralizan con un componente alcalino a un grado de neutralización (grado de neutralización alcalina) del 40 al 100%. En el presente documento, un grado de neutralización se define como el número de moles de anhídrido maleico neutralizados con un componente alcalino basándose en el número total de 100 moles de anhídrido maleico no bloqueado del copolímero del componente de resina (A). La neutralización de anhídrido maleico requiere 2 moles de hidróxido de sodio en relación a 1 mol de anhídrido maleico en un caso que el componente alcalino es hidróxido de sodio. Por tanto, cuando los restos de anhídrido maleico presentes en la estructura del copolímero u homopolímero se neutralizan con un componente alcalino, los restos de anhídrido maleico se someterán a apertura de anillo, con el resultado que el copolímero u homopolímero puede disolverse o dispersarse en agua. En el presente documento, cuando el grado de neutralización es bajo, la cantidad añadida de un componente alcalino, que puede producir absorción de humedad ambiental, puede reducirse de modo que la resistencia a la absorción de humedad ambiental de películas lubricantes puede mejorarse, pero cuando el grado de neutralización está por debajo del 40%, el componente de resina (A) no puede solubilizarse en agua, para estar menos dispersado en el lubricante. El grado de neutralización es más preferiblemente del 40 al 80%.

Los componentes alcalinos no están particularmente limitados, siempre que puedan someterse a apertura de anillo los restos de anhídrido maleico para solubilizar el componente de resina (A) en agua. Los ejemplos específicos de componentes alcalinos pueden incluir hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, trietilamina, trietanolamina y dietanolamina y así sucesivamente. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más. Son más preferidos hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y amoniaco.

El componente de resina (A) se caracteriza porque los restos de anhídrido maleico se bloquean de manera moderada mediante un compuesto que contiene nitrógeno, y opcionalmente, restos de anhídrido maleico no bloqueados pueden esterificarse parcialmente mediante medios bien conocidos. Mediante tales medios, los restos de anhídrido maleico se convertirán en grupos éster de alcohol hidrófobos y grupos carboxilo hidrófilos, dando como resultado la impartición adicional de hidrofobicidad, además del bloqueo. Además, los grupos carboxilo pueden neutralizarse mediante un componente alcalino que sea soluble en agua.

#### Peso molecular

El copolímero u homopolímero del componente de resina (A) tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 400.000. Cuando el peso molecular es demasiado alto, el líquido de tratamiento lubricante tendrá una viscosidad excesivamente alta, que impide que se obtenga un buen aspecto de recubrimiento y perjudica el secado del lubricante. A la inversa, cuando el peso molecular es demasiado bajo, la fuerza de película puede ser insuficiente para trabajo plástico.

#### {Componente (B)}

Como el componente inorgánico (B), se usa un componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) como se especifica en la reivindicación 1 y/o un componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>) como se especifica en la reivindicación 1. En el presente documento, dependiendo de si se selecciona el componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) o el componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>), las acciones y efectos del lubricante con base de agua para trabajo plástico diferirán.

El componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) puede usarse en combinación con el componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ ).

5 Es decir, cuando se selecciona el componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ), disminuirán las propiedades de absorción de agua debido a la inclusión del componente de refuerzo inorgánico. De este modo, las películas formadas con el lubricante para trabajo plástico serán menos absorbentes de agua, de modo que las películas con alta resistencia a la corrosión pueden obtenerse incluso en ambientes de alta temperatura/alta humedad. Por otro lado, cuando se selecciona el componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ ), las películas obtenidas aplicando el lubricante para trabajo plástico tendrán alta conformabilidad a materiales metálicos tratados, de modo que puede obtenerse 10 películas con alta resistencia a la corrosión. Los componentes inorgánicos ( $B$ ) se describirán a continuación.

#### Componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ )

##### Materiales

15 El componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) es insoluble o difícilmente soluble en agua y, al contrario que las sales inorgánicas solubles en agua, se dispersa con forma de partícula en el lubricante con base de agua sin disolverse de manera completa. En el presente documento, "insoluble o difícilmente soluble" tal como se usa en el presente documento se refiere a una solubilidad de 130 mg o menos en 100 g de agua a 20°C. El componente de refuerzo 20 inorgánico ( $B_1$ ) es de partículas de muy baja en solubilidad en agua, y tiene baja afinidad por el agua para ser menos absorbente de la humedad ambiental. Por tanto, se requiere el componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) en propiedades para mejorar la fuerza de película de películas sólidas como un agente de refuerzo para el componente de resina (A) y no para absorber humedad ambiental. Además, el componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) preferiblemente tiene una dureza de Mohs de 1 a 5. Cuando la dureza de Mohs es menor de 1, el efecto de refuerzo 25 del componente de resina (A) será insuficiente, y cuando la dureza de Mohs es mayor de 5, las partículas son tan duras que pueden desgastar de manera intensa las superficies de troqueles de moldeo. El componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) es al menos uno seleccionado de carbonato de magnesio básico, carbonato de calcio, carbonato de cinc básico, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, talco, mica, fosfato de calcio, fosfato de cinc y dihidrotrifosfato de aluminio. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

30 Tamaño de partícula

El componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) tiene un tamaño de partícula de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ . En el presente documento, un "tamaño de partícula" se refiere a un tamaño de partícula promedio (mediana de diámetro  $d_{50}$ ) que es un valor 35 medido con, por ejemplo, un analizador de distribución de tamaño de partícula de HORIBA, Ltd. (modelo LA-920, patrón de tamaño de partícula: volumen). En el lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención, las películas sólidas formadas por la combinación del componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) y el componente de resina (A) pueden proporcionar buena lubricidad y resistencia a la absorción de humedad ambiental. Para combinar estos dos componentes, es necesario ajustar el tamaño de partícula de las partículas inorgánicas ( $B_1$ ) 40 al tamaño cercano al grosor de la película del componente de resina (A). Cuando el tamaño de partícula del componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) es mayor de 10  $\mu\text{m}$ , es decir, demasiado grande en relación con el grosor de la película del componente de resina (A), las partículas sobresaldrán más allá de la película de polímero y la combinación será insuficiente. Por otro lado, cuando el tamaño de partícula es menor de 0,1  $\mu\text{m}$ , la combinación será suficiente, pero llevará una gran cantidad de tiempo y costes moler finamente el componente de refuerzo 45 inorgánico ( $B_1$ ) produciendo una desventaja económica. Por tanto, el tamaño de partícula del componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) es preferiblemente de 5  $\mu\text{m}$  o menor, e incluso más preferiblemente, 2  $\mu\text{m}$  o menor.

#### Componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ )

50 El componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ ) tiene la función de mejorar la fuerza de película de una película lubricante y mejorar la conformabilidad de película a una superficie de material metálico durante la deformación plástica, a través de la interacción con el componente de resina (A). En el presente documento, "soluble en agua" en la presente memoria descriptiva se refiere a una solubilidad de 130 mg o más en 100 g de agua a 20°C. Además, el componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ ) tiene la función, de ajustar el pH del agente de tratamiento de película 55 lubricante con base de agua en un intervalo en el que no se produce la reacción de corrosión del material metálico, o de formación de una película oxidada sobre la superficie de material metálico y por tanto, presenta excelente resistencia a la corrosión a través de efectos sinérgicos con el componente de resina (A) con alta resistencia al agua. El componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ ) que tiene tales funciones es al menos uno seleccionado del grupo de boratos, silicatos, vanadatos, molibdatos y wolframatos. Estos pueden usarse solos o en combinación de 60 dos o más. Particularmente preferidos son los molibdatos y wolframatos para formar películas oxidadas.

En el presente documento, los ejemplos específicos de boratos de los componentes inorgánicos solubles en agua ( $B_2$ ) pueden incluir boratos de sodio (tetraborato de sodio y similares), boratos de potasio (tetraborato de potasio y similares) y boratos de amonio (tetraborato de amonio y similares). Los ejemplos específicos de silicatos pueden 65 incluir silicato de sodio, silicato de potasio y silicato de amonio. Los ejemplos específicos de vanadatos pueden incluir vanadato de sodio, metavanadato de sodio, vanadato de potasio y metavanadato de potasio. Los ejemplos

específicos de molibdatos pueden incluir molibdato de sodio y molibdato de potasio. Los ejemplos específicos de wolframatos pueden incluir wolframato de sodio y wolframato de potasio.

{Componente (C)}

5

#### Materiales

El componente lubricante sólido (C) es suave y deslizante por sí mismo y tiene la función de reducir la fuerza de rozamiento entre troqueles y piezas que se mecanizan durante trabajo plástico. Mientras que un aumento en la fuerza de rozamiento durante el trabajo plástico produce un aumento en la energía de trabajo, la generación de calor y el gripado, el componente lubricante sólido (C), tal como se incorpora en el lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención, existirá como una forma sólida en la película lubricante para suprimir un aumento en la fuerza de rozamiento. Además, el componente lubricante sólido (C) es de partículas insolubles o difícilmente solubles en agua y no es absorbente de la humedad ambiental. El componente lubricante sólido que tiene tales funciones y propiedades se selecciona de ceras, politetrafluoroetileno, ácidos grasos y sales de los mismos, amidas grasas, disulfuro de molibdeno, disulfuro de wolframio, grafito, cianurato de melamina, mica sintética tratada orgánicamente y compuestos de aminoácido que tienen una estructura estratificada. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

En el presente documento, los ejemplos específicos de ceras para los componentes lubricantes sólidos (C) pueden incluir cera de polietileno, cera de parafina, cera microcristalina, cera de polipropileno y cera de carnauba. Los ejemplos específicos de ácidos grasos y sales de los mismos pueden incluir ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, miristato de sodio, miristato de potasio, palmitato de sodio, palmitato de potasio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de calcio, estearato de cinc, estearato de bario, estearato de magnesio y estearato de litio. Las amidas grasas son compuestos de amida que tienen dos ácidos grasos, los ejemplos específicos de las cuales pueden incluir amida del ácido etileno-bis-láurico, amida del ácido etileno-bis-esteárico, amida del ácido etileno-bis-behénico, amida del ácido N-N'-disteariladípico, amida del ácido etileno-bis-oleico, amida del ácido etileno-bis-erúcico, hexamamida del ácido etileno-bis-oleico y amida del ácido N-N'-dioleiladípico.

La mica sintética tratada orgánicamente del componente lubricante sólido (C) se fabrica introduciendo un modificador orgánico entre capas de una mica sintética que tiene una estructura estratificada. La mica sintética se denomina anfitrión y el modificador orgánico introducido entre capas se denomina huésped. Se lleva a cabo un tratamiento orgánico según un método en el que el huésped se introduce mientras que el anfitrión se hincha con agua para expandir la distancia entre capas. Un ejemplo específico de mica sintética que tiene una propiedad de hinchamiento con agua puede ser mica tetrasilícica de sodio. El huésped es una alquilamina primaria a terciaria o sal de alquilamonio cuaternario que se adsorbe entre capas para formar un enlace sólido, los ejemplos específicos del cual pueden incluir estearildimetilamina, diestearilamina, diestearildimetilamina, cloruro de esteariltrimetilamonio y cloruro de estearildimetilamonio.

Un compuesto de aminoácidos que tiene una estructura estratificada del componente lubricante sólido (C) es un aminoácido o un derivado del mismo que tiene un grupo hidrocarbonado con 11 o más átomos de carbono en la estructura molecular. Un ejemplo específico puede ser N-lauroil-L-lisina [ $C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$ ].

{Otros componentes}

45

{Componente de aditivo anticorrosivo (D)}

Mientras que el lubricante con base de agua según la presente invención presenta excelente resistencia a la corrosión por la combinación del bloqueo (por ejemplo, imidación) del componente de resina (A) y el componente inorgánico (B), puede incorporarse un componente de aditivo anticorrosivo (D) con el propósito de mejora adicional de la resistencia a la corrosión. El componente de aditivo anticorrosivo (D) que va a usarse en el presente documento es un inhibidor de la corrosión para inhibir la oxidación sobre materiales metálicos y es un componente que actúa como un inhibidor para suprimir la reacción redox sobre superficies de metal. El componente de aditivo anticorrosivo (D) puede incorporarse en un grado tal que no puede reducirse la lubricidad del agente de tratamiento de película lubricante con base de agua, preferiblemente en una razón en masa de 0,01 a 0,1 basándose en el contenido de sólidos total.

En el presente documento, los ejemplos de componentes de aditivo anticorrosivos (D) pueden incluir nitritos, fosfatos, aminas, azoles, permanganatos, peróxidos, carbonatos, compuestos de circonio, compuestos de calcio, compuestos de magnesio, compuestos de cinc y compuestos de bismuto. Los ejemplos específicos de nitritos pueden incluir nitrito de sodio y nitrito de potasio. Los ejemplos específicos de fosfatos pueden incluir dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, fosfato de trisodio, hipofosfito de sodio, hipofosfito de sodio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, fosfato de tripotasio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio, fosfito de potasio, hipofosfito de potasio, fosfito de calcio, fosfito de cinc, fosfito de aluminio, fosfito de magnesio, ortofosfato de aluminio, metafosfato de aluminio e hidrogenofosfato de titanio. Los ejemplos específicos de aminas pueden incluir dietanolamina y trietanolamina. Los

65

ejemplos específicos de azoles pueden incluir benzotriazol, metilbenzotriazol, 1-hidroxibenzotriazol, aminotriazol y aminotetrazol. Los ejemplos de permanganatos pueden incluir permanganato de sodio y permanganato de potasio. Un ejemplo específico de un peróxido puede ser peróxido de hidrógeno. Los ejemplos específicos de carbonatos pueden incluir carbonato de sodio y carbonato de potasio. Los ejemplos específicos de compuestos de circonio pueden incluir coloides de óxido de circonio dispersables en agua, hidróxido de circonio, oxicarbonato de circonio, carbonato de circonio básico, carbonato de circonio y potasio, carbonato de amonio y circonio, silicato de circonio, fosfato de circonio, titanato de circonio, wolframato de circonio, circonato de litio, circonato de aluminio y circonato de magnesio. Los ejemplos específicos de compuestos de calcio pueden incluir molibdato de calcio básico, silicato de calcio y tetraborato de calcio. Un ejemplo específico de un compuesto de magnesio puede ser silicato de magnesio. Un ejemplo específico de un compuesto de cinc puede ser molibdato de cinc básico. Un ejemplo de un compuesto de bismuto puede ser ortovanadato de bismuto. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

Cuando es necesario un agente tensioactivo para dispersar el componente lubricante sólido (C) en el lubricante con base de agua, puede usarse un agente tensioactivo no iónico, aniónico, anfótero o catiónico. Los ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos pueden incluir, sin limitación, polioxietilentalquil éteres, polioxietilentalquil éteres, polioxietileno (etileno y/o propileno) alquil fenil éteres, ésteres alquílicos de polioxietilensorbitano que se componen de polietilenglicol (u óxido de etileno) y un ácido graso superior (por ejemplo, que tiene de 12 a 18 átomos de carbono) y así sucesivamente. Los ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos pueden incluir, sin limitación, sales de ácidos grasos, sales de ésteres de sulfato, sales de sulfonato, sales de ésteres de fosfato, sales de ésteres de tiofosfato y así sucesivamente. Los ejemplos de agentes tensioactivos anfóteros pueden incluir, sin limitación, sales de carboxilato de tipo aminoácido y de tipo betaína, sales de ésteres de sulfato, sales de sulfonato, sales de ésteres de fosfato y así sucesivamente. Los ejemplos de agentes tensioactivos catiónicos pueden incluir, sin limitación, sales de amina alifáticas, sales de amonio cuaternario y así sucesivamente. Estos agentes tensioactivos pueden usarse solos o en combinación de dos o más. Las cantidades añadidas son preferiblemente el 5% o menos basándose en el contenido de sólidos total en masa. Cuando se añaden al 5% o más, producirán una reducción en la fuerza de las películas lubricantes formadas.

{Medio líquido}

El medio líquido (disolvente, medio de dispersión) para el lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención es agua. Un alcohol que tiene un punto de ebullición menor que el agua puede incorporarse para reducir el tiempo de secado del lubricante durante la etapa de secado.

«Composición»

A continuación, se describirá la composición del lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención. En el presente documento, la composición del lubricante con base de agua para trabajo plástico tiene razones de composición preferidas que diferirán dependiendo de si el componente inorgánico (B) es un componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) o un componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ ).

Cuando es un componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ), el lubricante con base de agua para trabajo plástico tiene un contenido de sólidos en masa del componente de resina (A), el componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) y el componente lubricante sólido (C) en el intervalo de:

$$[(A) + (B_1)] / [(A) + (B_1) + (C)] = \text{de } 0,2 \text{ a } 0,97$$

$$(A) / (B_1) = \text{de } 0,35 \text{ a } 3,85,$$

y preferiblemente en el intervalo de:

$$[(A) + (B_1)] / [(A) + (B_1) + (C)] = \text{de } 0,5 \text{ a } 0,90$$

$$(A) / (B_1) = \text{de } 0,5 \text{ a } 2,91.$$

Tal como se mencionó anteriormente, el componente de resina (A) es un formador de película para películas lubricantes y el componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) es un agente de refuerzo para el componente de resina (A) y la combinación de estos dos componentes permite que se formen películas sólidas más robustas. En el presente documento, cuando  $[(A) + (B_1)] / [(A) + (B_1) + (C)]$  es menor de 0,2, la cantidad relativa de la película sólida será pequeña, con el resultado de que el gripado debido a una rotura en la película puede producirse fácilmente a alta presión de contacto durante el trabajo y cuando es mayor de 0,97, el componente lubricante sólido (C) será insuficiente, lo que puede aumentar la fuerza de rozamiento. Además, cuando  $(A) / (B_1)$  es menor de 0,35, el componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) será excesivo en relación al componente de resina (A) con el resultado de que el componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) no puede retenerse además de que puede no obtenerse la adhesión con materiales, y cuando es mayor de 3,85, el componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) será insuficiente, lo cual impide una fuerza suficiente para que se obtenga la película sólida.

A continuación, cuando es un componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ ), el lubricante con base de agua para trabajo plástico tiene un contenido de sólidos en masa del componente de resina (A), el componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ ) y el componente lubricante sólido (C) en el intervalo de:

5  $[(A) + (B_2)]/[(A) + (B_2) + (C)] = \text{de } 0,2 \text{ a } 0,97$

$(A)/(B_2) = \text{de } 0,2 \text{ a } 8,$

y preferiblemente en el intervalo de:

10

$[(A) + (B_2)]/[(A) + (B_2) + (C)] = \text{de } 0,5 \text{ a } 0,9$

$(A)/(B_2) = \text{de } 0,5 \text{ a } 6.$

15 Tal como se mencionó anteriormente, debido a efectos sinérgicos con el componente de resina (A), el componente de resina (A) y el componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ ) formarán una película sólida, robusta excelente en conformabilidad de película a superficies de material metálico durante la deformación plástica y excelente en resistencia a la corrosión. En el presente documento, cuando  $[(A) + (B_2)]/[(A) + (B_2) + (C)]$  es menor de 0,2, la cantidad relativa de la película sólida será pequeña, con el resultado de que el gripado debido a una rotura en la  
20 película puede producirse fácilmente a alta presión de contacto durante el trabajo y cuando es mayor de 0,97, el componente lubricante sólido (C) será insuficiente, lo cual puede aumentar la fuerza de rozamiento. Además, cuando  $(A)/(B_2)$  es menor de 0,2, el componente inorgánico soluble en agua ( $B_2$ ) será excesivo en relación al componente de resina (A) para reducir la resistencia al agua de la película lubricante con el resultado de que no puede obtenerse la resistencia a la corrosión, y cuando es mayor de 8, el componente inorgánico soluble en agua  
25 ( $B_2$ ) será insuficiente, lo cual impide una fuerza o conformabilidad de película suficiente para que se obtenga la película sólida.

«Procedimiento para producción»

30 Un lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención se produce mezclando un componente de resina (A), un componente inorgánico (B) y un componente lubricante sólido (C) en agua como medio líquido. En el presente documento, debido a que un componente de refuerzo inorgánico ( $B_1$ ) y el componente lubricante sólido (C) son de partículas insolubles o difícilmente solubles en agua, tales partículas se necesita que estén dispersadas en el lubricante. La dispersión se lleva a cabo según un método en el que se añade un agente  
35 tensioactivo capaz de funcionar como un dispersante y se hace suficientemente miscible con agua y luego se añaden las partículas deseadas mientras se continúa la agitación hasta que se obtiene una dispersión uniforme. El ejemplo de métodos de agitación puede incluir agitación de hélice y agitación con un homogeneizador que tenga fuerza de cizallamiento superior en comparación con una hélice. Pueden usarse molinillos húmedos tales como molinos de bolas y molinos de arena con medios tales como circona, titania y perlas de circona para moler partículas para reducir el tamaño primario de partícula para dispersión. Mientras que el componente de resina (A) tiene restos de anhídrido maleico en su estructura, que actúan para adherirse a superficies de partículas, de modo que puede funcionar como un dispersante superior, también pueden usarse agentes tensioactivos conocidos para proporcionar un estado dispersado de manera más estable. Tales agentes tensioactivos no están limitados por clase o estructura siempre que no pueda perjudicarse la resistencia a la absorción de humedad ambiental o la resistencia a la  
45 corrosión. Además, pueden añadirse agentes tensioactivos que funcionan como agentes antiespumantes cuando las dispersiones tienden a espumarse. En el presente documento, como agente tensioactivo, puede usarse un agente tensioactivo no iónico, aniónico, anfótero, catiónico o de alto peso molecular. Los ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos pueden incluir, sin limitación, polioxietilentalquil éteres, polioxietileno (etileno y/o propileno) alquil fenil éteres, ésteres alquílicos de polioxietileno que se componen de polietilenglicol (u óxido de etileno) y un ácido graso superior (por ejemplo, que tiene de 12 a 18 átomos de carbono) y ésteres alquílicos de polioxietilensorbitano que se componen de sorbitano, polietilenglicol y un ácido graso superior (por ejemplo, que tiene de 12 a 18 átomos de carbono) y así sucesivamente. Los ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos pueden incluir, sin limitación, sales de ácidos grasos, sales de ésteres de sulfato, sales de sulfonato, sales de ésteres de fosfato, ésteres de ditiofosfato y así sucesivamente. Los ejemplos de agentes tensioactivos anfóteros pueden incluir, sin limitación, sales de carboxilato de tipo aminoácido y de tipo betaína, sales de ésteres de sulfato, sales de sulfonato, sales de ésteres de fosfato y así sucesivamente. Los ejemplos de agentes tensioactivos catiónicos pueden incluir, sin limitación, sales de amina alifáticas, sales de amonio cuaternario y así sucesivamente. Los ejemplos de agentes tensioactivos de alto peso molecular pueden incluir los de un peso molecular promedio en peso aproximadamente desde varios cientos hasta cien mil, que tienen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido sulfónico, ácido maleico, celulosa, quitosano, poliéster, poliuretano, poliamina o un alcohol en la estructura. Estos agentes tensioactivos pueden usarse  
60 solos o en combinación de dos o más.

«Método de uso»

65 {Objetos de aplicación}

El lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención se aplica a materiales metálicos tales como hierro o acero, acero inoxidable, cobre o aleaciones de cobre, aluminio o aleaciones de aluminio y titanio o aleaciones de titanio y así sucesivamente. Las formas de materiales metálicos pueden incluir, sin limitación, materiales en barras y bloques así como formas forjadas tales como engranajes y ejes.

5 {Método de aplicación}

10 A continuación, se describirá un método de aplicación del lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención. El método de aplicación incluye una etapa de limpieza de un material metálico, una etapa de aplicación del lubricante con base de agua para trabajo plástico y una etapa de secado. Cada etapa se describirá a continuación.

Etapa de limpieza (etapa de pretratamiento)

15 Antes de poner en contacto el material metálico con el lubricante con base de agua para trabajo plástico, se prefiere llevar a cabo al menos un tratamiento de limpieza seleccionado del grupo que consiste en granallado, limpieza con chorro de arena, desprendimiento, desengrasado alcalino y decapado con ácido. En el presente documento la limpieza está destinada a retirar cascarillas oxidadas acumuladas a través del recocido y/o diversas manchas (tal como aceite).

20 Etapa de aplicación

25 La etapa de aplicación del lubricante con base de agua según la presente invención a un material metálico no está particularmente limitada, por lo que puede usarse inmersión, recubrimiento por flujo, pulverización y similares. La aplicación hasta un grado tal que la superficie pueda cubrirse con el lubricante con base de agua según la presente invención es suficiente, sin limitación en el periodo de tiempo de aplicación. En el presente documento, el material metálico puede calentarse hasta de 60 a 80°C para aumentar la facilidad de secado, antes de la puesta en contacto con el lubricante con base de agua para trabajo plástico. Además, puede ponerse en contacto un lubricante con base de agua para trabajo plástico calentado hasta de 40 a 70°C. De esta manera, la facilidad de secado puede mejorarse mucho de modo que puede ser posible el secado a temperatura normal en algunos casos, y puede reducirse la pérdida de energía térmica.

Etapa de secado

35 El lubricante con base de agua para trabajo plástico necesita secarse antes de la aplicación. El secado puede llevarse a cabo dejando a temperatura normal o llevarse a cabo a de 60 a 150°C durante de 1 a 30 minutos.

40 En el presente documento, la cantidad de deposición de una película lubricante que va a formarse sobre una superficie de metal se controla de manera apropiada dependiendo del grado de trabajo posterior y está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 40 g/m<sup>2</sup> y más preferiblemente en el intervalo de 2 a 20 g/m<sup>2</sup>. Cuando la cantidad de deposición es menor de 0,5 g/m<sup>2</sup>, la lubricidad será insuficiente. Además, cuando la cantidad de deposición es mayor de 40 g/m<sup>2</sup>, la obturación de troqueles con materia extraña y similares se producirá de manera desfavorable, aunque la lubricidad no resultará afectada. La cantidad de deposición puede calcularse basándose en la diferencia en peso de un material metálico antes y después del tratamiento y el área de superficie. Para controlar que la cantidad de deposición esté dentro del intervalo mencionado anteriormente, el contenido de sólidos en peso (concentración) del lubricante con base de agua puede ajustarse de manera apropiada. De manera práctica, los lubricantes muy concentrados se diluyen a menudo para usarse. Aunque el agua para diluir no está particularmente limitada, se prefieren el agua desionizada y el agua destilada.

50 {Método de eliminación de la película}

55 Una película lubricante formada con el lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención puede eliminarse mediante inmersión en o pulverización con un agente de limpieza alcalino con base de agua. Un agente alcalino de limpieza es un líquido de un componente alcalino general tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio que se disuelve en agua. Cuando la película lubricante se pone en contacto con el agente de limpieza, los restos de anhídrido maleico de grupos hidrófilos del componente de resina (A) se hidrolizarán para disolverse en el líquido de limpieza de modo que la película puede eliminarse fácilmente. A través de la limpieza alcalina, por tanto, pueden evitarse contaminación y/o fallos de revestimiento en fases posteriores debido a una insuficiente eliminación de la película.

60 **Ejemplos**

65 La presente invención y los efectos de la misma se describirán más específicamente a continuación, con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos para casos en los que los componentes de refuerzo inorgánicos (B<sub>1</sub>) se usan como componentes inorgánicos (B). La presente invención no se limita a estos ejemplos.

(1-1) Producción de lubricantes con base de agua para trabajo plástico

Los componentes indicados a continuación se usaron en combinaciones y razones mostradas en la tabla 1 para preparar lubricantes con base de agua de los ejemplos 1 a 23 y los ejemplos comparativos 1 a 7. La razón en peso del contenido de sólidos total con respecto a agua en cada uno de los lubricantes con base de agua fue de 1,5 a 8,5. Además, se llevó a cabo la imidación del componente de resina (A) según el método descrito en la solicitud de patente japonesa no examinada n.º 59-55791 usando amoniaco en todos los casos. El ejemplo comparativo 8 se refiere a un tratamiento con fosfato/jabón.

10 <Componente de resina (A)

(A)-1 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 60.000)

Razón de anhídrido maleico: 50%

Razón de imidación: 50%

Componente de neutralización: hidróxido de potasio

Grado de neutralización: 60%

(A)-2 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 90.000)

Razón de anhídrido maleico: 50%

Razón de imidación: 30%

Componente de neutralización: hidróxido de sodio

Grado de neutralización: 40%

(A)-3 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 90.000)

Razón de anhídrido maleico: 50%

Razón de imidación: 60%

Componente de neutralización: hidróxido de sodio

Grado de neutralización: 80%

(A)-4 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 300.000)

Razón de anhídrido maleico: 70%

Razón de imidación: 80%

Componente de neutralización: amoniaco

Grado de neutralización: 100%

(A)-5 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 60.000)

Razón de anhídrido maleico: 50%

Razón de imidación: 10%

Anhídrido maleico no bloqueado que está parcialmente esterificado con metanol

Componente de neutralización: hidróxido de potasio

Grado de neutralización: 60%

(A)-6 Estireno/anhídrido maleico (peso molecular 350.000)

Razón de anhídrido maleico: 30%

## ES 2 731 903 T3

- Razón de imidación: 10%
- 5           Componente de neutralización: hidróxido de potasio
- Grado de neutralización: 50%
- (A)-7   Estireno/anhídrido maleico (peso molecular 350.000)
- 10           Razón de anhídrido maleico: 30%
- Razón de imidación: 0%
- Componente de neutralización: hidróxido de potasio
- 15           Grado de neutralización: 60%
- (A)-8   Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 90.000)
- 20           Razón de anhídrido maleico: 50%
- Razón de imidación: 50%
- Componente de neutralización: amoniacó
- 25           Grado de neutralización: 30%
- <Componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>)>
- 30           (B1)-1 Hidróxido de calcio Ca(OH)<sub>2</sub>, dureza de Mohs 4,5, tamaño de partícula 2 µm
- (B1)-2 Carbonato de calcio CaCO<sub>3</sub>, dureza de Mohs 3, tamaño de partícula 5 µm
- (B1)-3 Hidróxido de magnesio Mg(OH)<sub>2</sub>, dureza de Mohs 2,5, tamaño de partícula 1 µm
- 35           (B1)-4 Mica (mica sintética), dureza de Mohs 2, tamaño de partícula 2 µm
- (B1)-5 Carbonato de magnesio básico, dureza de Mohs 3, 4MgCO<sub>3</sub> Mg(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, tamaño de partícula 1 µm
- 40           (B1)-6 Fosfato de calcio [Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·Ca(OH)<sub>2</sub>, dureza de Mohs 5, tamaño de partícula 1 µm
- (B1)-7 Fosfato de cinc Zn<sub>3</sub>·(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, dureza de Mohs 3, tamaño de partícula 0,6 µm
- 45           (B1)-8 Dihidrogenotripolifosfato de amonio, dureza de Mohs 3, tamaño de partícula 2,7 µm
- (B1)-9 Talco 3MgO·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, dureza de Mohs 1, tamaño de partícula 1,5 µm
- (B1)-10 Hidróxido de calcio Ca(OH)<sub>2</sub>, dureza de Mohs 4,5, tamaño de partícula 20 µm
- 50           <Componente lubricante sólido (C)>
- (C)-1 Cera de parafina
- 55           (C)-2 Cera de polietileno
- (C)-3 Politetrafluoroetileno
- (C)-4 Estearato de calcio
- 60           (C)-5 Disulfuro de molibdeno
- (C)-6 Amida del ácido etileno-bis-esteárico
- 65           (C)-7 Disulfuro de wolframio

- (C)-8 Grafito
- (C)-9 Cianurato de melanina
- 5 (C)-10 N $\epsilon$ -lauroil-L-lisina [C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH]
- <Componente de aditivo anticorrosivo (D)>
- 10 (D1)-1 Fosfito de cinc
- (D1)-2 Fosfito de magnesio
- 15 (D1)-3 Carbonato de circonio y potasio
- <Película sólida soluble en agua> Ejemplos comparativos 6 y 7
- Tetraborato de sodio, dureza de Mohs 2,5, sal inorgánica soluble en agua
- 20 Resina de uretano con base de agua, dispersada en agua
- (1-2) Pretratamiento y tratamiento de película
- (1-2-1) Tratamiento de película para prueba de forja en frío
- 25 Tiras de prueba para evaluación: material de acero recocido, esferoidal S45C 25 mm  $\phi$  × 30 mm
- <Pretratamiento y tratamiento de película de los ejemplos 1 a 23 y ejemplos comparativos 1 a 7>
- 30 (a) Desengrasado: agente de desengrasado comercialmente disponible (FINECLEANER 4360, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 20 g/l, temperatura 60°C, inmersión 10 minutos
- (b) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos
- 35 (c) Tratamiento de película lubricante: lubricante con base de agua producido en (1), temperatura 60°C, inmersión 1 minuto
- (d) Secado: 100°C, 10 minutos
- 40 (e) Peso de película seca: 10 g/m<sup>2</sup>
- <Pretratamiento y tratamiento de película del ejemplo comparativo 8 (tratamiento con fosfato/jabón)>
- 45 (a) Desengrasado: agente de desengrasado comercialmente disponible (FINECLEANER 4360, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 20 g/l, temperatura 60°C, inmersión 10 minutos
- (b) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos
- 50 (c) Decapado con ácido: ácido clorhídrico, concentración del 17,5%, temperatura habitual, inmersión 10 minutos
- (d) Tratamiento de conversión química: agente de tratamiento de conversión química de fosfato de cinc comercialmente disponible (PALBOND 181X, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 90 g/l, temperatura 80°C, inmersión 10 minutos
- 55 (e) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos
- (f) Tratamiento con jabón: lubricante de jabón reactivo comercialmente disponible (PALUBE 235, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 70 g/l, temperatura 85°C, inmersión 3 minutos
- 60 (g) Secado: 100°C, 10 minutos
- (h) Peso de película seca: 10 g/m<sup>2</sup>
- (1-2-2) Tratamiento de película para prueba de evaluación de resistencia a la corrosión
- 65 Tiras de prueba para evaluación: láminas de acero laminadas en frío (SPCC-SD) 150 mm × 70 mm × 0,8 mmt

## ES 2 731 903 T3

<Pretratamiento y tratamiento de película de los ejemplos 1 a 23 y los ejemplos comparativos 1 a 7>

5 (a) Desengrasado: agente de desengrasado comercialmente disponible (FINECLEANER 4360, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 20 g/l, temperatura 60°C, inmersión 10 minutos

(b) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos

10 (c) Tratamiento de película lubricante: lubricante con base de agua producido en (1), temperatura 60°C, inmersión 1 minuto

(d) Secado: 100°C, 10 minutos

15 (e) Peso de película seca: 5 g/m<sup>2</sup>

<Pretratamiento y tratamiento de película del ejemplo comparativo 8 (tratamiento con fosfato/jabón)>

20 (a) Desengrasado: agente de desengrasado comercialmente disponible (FINECLEANER 4360, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 20 g/l, temperatura 60°C, inmersión 10 minutos

(b) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos

25 (c) Decapado con ácido: ácido clorhídrico, concentración del 17,5%, temperatura habitual, inmersión 10 minutos

(d) Tratamiento de conversión química: agente de tratamiento de conversión química de fosfato de cinc comercialmente disponible (PALBOND 181X, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 90 g/l, temperatura 80°C, inmersión 10 minutos

30 (e) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos

(f) Tratamiento con jabón: lubricante de jabón reactivo comercialmente disponible (PALUBE 235, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 70 g/l, temperatura 85°C, inmersión 3 minutos

35 (g) Secado: 100°C, 10 minutos

(h) Peso de película seca: 10 g/m<sup>2</sup>

(1-3) Prueba de evaluación

40 (1-3-1) Prueba de forja en frío

Se evaluaron la lubricidad y la resistencia al gripado de películas lubricantes en ambientes de alta humedad según una prueba de forja en frío. Al simular un ambiente de alta temperatura/alta humedad donde la absorción de humedad ambiental se produce durante el verano, se colocaron las tiras de prueba tratadas con película en (1-2) en un baño de temperatura y humedad controladas a una temperatura del aire de 30°C y una humedad relativa del 70% y se dejaron en reposo durante 70 horas. Luego se retiraron las tiras de prueba para la prueba de forja. Para la prueba de forja en frío, se llevó a cabo trabajo de adiciones conocidas según la invención de la patente japonesa n.º 3227721 para medir la carga máxima (kNf) y altura de adiciones conocidas (mm) durante el trabajo para evaluar la lubricidad. Además, se observó el gripado en superficies trabajadas de las tiras de prueba para evaluar la resistencia al gripado.

Patrones de evaluación

Lubricidad

55 Rendimiento de prueba de adiciones conocidas = altura de adiciones conocidas (mm)/carga de trabajo (kNf) × 100

A mayor valor, mejor lubricidad

60 ●: 0,95 o mayor

○: de 0,94 a menor de 0,95

△: de 0,90 a menor de 0,94

65 ×: menor de 0,90

Resistencia al gripado

Gripado en superficies trabajadas

5

o: sin gripado

Δ: gripado ligero

10

x: gripado fuerte

(1-3-2) Prueba de evaluación de eliminación de la película

15

Se evaluó la eliminación de la película de películas lubricantes tras la prueba de forja en frío. Se calculó la razón de película restante sumergiendo las tiras de prueba tras la prueba de forja en frío en el siguiente agente alcalino de limpieza para medir los pesos de la película antes y después del tratamiento de eliminación de la película.

Agente alcalino de limpieza: disolución acuosa de NaOH al 2%

20

Condiciones para tratamiento de eliminación de la película: temperatura del líquido 60°C, tiempo de inmersión 3 minutos

Método de tratamiento

25

Medición del peso de la película antes del tratamiento de eliminación de la película → tratamiento de eliminación de la película → aclarado con agua → secado → medición del peso de la película después del tratamiento de eliminación de la película

30

Razón de película que permanece (%) = (peso de la película tras el tratamiento de eliminación de la película/ peso de la película antes del tratamiento de eliminación de la película × 100

Patrones de evaluación

35

Razón inferior de eliminación de la película, mejor eliminación de la película

o: razón de película que permanece menor del 3%

Δ: razón de película que permanece menor del 10%

40

x: razón de película que permanece del 10% o más

(1-3-3) Prueba de evaluación de resistencia a la corrosión 1

45

Se expusieron las tiras de prueba tratadas con película en (1-2) en el interior en una atmósfera abierta durante el verano durante un mes para observar la oxidación.

Patrones de evaluación

50

●: sin oxidación

o: oxidación muy ligera (área corroída menos del 3% basándose en el área de superficie de tiras de prueba)

Δ: oxidación ligera (área corroída del 3% a menos del 10% basándose en el área de superficie de tiras de prueba)

55

x: oxidación fuerte (área corroída del 30% o más basándose en el área de superficie de tiras de prueba)

60

Los resultados de la prueba descrita anteriormente se muestran en la tabla 2. Tal como resulta evidente a partir de la tabla 2, los ejemplos 1 a 23 que usan el lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención presentan excelente lubricidad y resistencia al gripado, y son excelentes tanto en eliminación de la película como en resistencia a la corrosión. Por otro lado, el ejemplo comparativo 1 es inferior en resistencia a la corrosión porque el anhídrido maleico del componente de resina (A) no se imida. Para el ejemplo comparativo 2, el grado de neutralización del componente de resina (A) es demasiado bajo para que el componente se disperse en agua, impidiendo que se fabrique una formulación. El ejemplo comparativo 3 no contiene el componente de resina (A), y por tanto, sufre de una mala formación de la película lubricante y adhesión al material, con inferior lubricidad, resistencia al gripado y resistencia a la corrosión. El ejemplo comparativo 4 no contiene el componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>), con el resultado de que la película lubricante no tiene suficiente fuerza, permitiendo que se produzca

65

el gripado, con inferior lubricidad y resistencia al gripado. El ejemplo comparativo 5 es inferior en lubricidad porque no contiene el componente lubricante sólido (C). Para el ejemplo comparativo 6, aunque la película sólida se hizo de tetraborato de sodio (bórax) como una sal inorgánica soluble en agua, es inferior en lubricidad, resistencia al gripado y resistencia a la corrosión porque absorbe humedad ambiental. Para el ejemplo comparativo 7, aunque la película sólida se hizo de una resina de uretano con base de agua, carece de fuerza de película, con una resistencia al gripado y eliminación de la película inferior. Para el ejemplo comparativo 8 en el que se trató la película de fosfato con un jabón reactivo, mientras que presenta excelente lubricidad, se requerirá tratamiento de efluentes y/o manejo de fluidos, con el resultado de que no pueden usarse dispositivos o etapas del procedimiento convenientes, y se producirán residuos asociados con la reacción para aumentar la carga medioambiental.

La presente invención y los efectos de la misma se describirán más específicamente a continuación, con referencia a los ejemplos y los ejemplos comparativos para casos en los que se usan componentes inorgánicos solubles en agua (B<sub>2</sub>) como componentes inorgánicos (B). La presente invención no está limitada por estos ejemplos.

(2-1) Producción de agentes de tratamiento de películas lubricantes con base de agua

Los componentes indicados a continuación se usaron en combinaciones y razones mostradas en la tabla 1 para preparar lubricantes con base de agua de los ejemplos 24 a 57 y los ejemplos comparativos 9 a 14. La razón en peso del contenido de sólidos total con respecto al agua en cada uno de los lubricantes con base de agua fue de 1,5 a 8,5. Además, se llevó a cabo la imidación del componente de resina (A) según el método descrito en la publicación de patente japonesa no examinada n.º SHO 59-55791 usando amoníaco en todos los casos. El ejemplo comparativo 14 se refiere a un tratamiento con fosfato/jabón.

<Componente de resina (A)>

(A)-1 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 60.000)

Razón de anhídrido maleico: 50%

Razón de imidación: 50%

Componente de neutralización: hidróxido de potasio

Grado de neutralización: 60%

(A)-2 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 90.000)

Razón de anhídrido maleico: 50%

Razón de imidación: 30%

Componente de neutralización: hidróxido de sodio

Grado de neutralización: 40%

(A)-3 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 90.000)

Razón de anhídrido maleico: 50%

Razón de imidación: 60%

Componente de neutralización: hidróxido de sodio

Grado de neutralización: 80%

(A)-4 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 300.000)

Razón de anhídrido maleico: 70%

Razón de imidación: 80%

Componente de neutralización: amoníaco

Grado de neutralización: 100%

(A)-5 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 60.000)

- Razón de anhídrido maleico: 50%
- 5 Razón de imidación: 50%
- Anhídrido maleico no bloqueada que está parcialmente esterificado con metanol
- Componente de neutralización: hidróxido de potasio
- 10 Grado de neutralización: 60%
- (A)-6 Estireno/anhídrido maleico (peso molecular 350.000)
- 15 Razón de anhídrido maleico: 30%
- Razón de imidación: 10%
- Componente de neutralización: hidróxido de potasio
- 20 Grado de neutralización: 50%
- (A)-7 Estireno/anhídrido maleico (peso molecular 350.000)
- 25 Razón de anhídrido maleico: 30%
- Razón de imidación: 0%
- Componente de neutralización: hidróxido de potasio
- 30 Grado de neutralización: 60%
- (A)-8 Isobutileno/anhídrido maleico (peso molecular 90.000)
- 35 Razón de anhídrido maleico: 50%
- Razón de imidación: 50%
- Componente de neutralización: amoniacó
- 40 Grado de neutralización: 30%
- <Componente inorgánico soluble en agua (B2)>
- 45 (B2)-1 Tetraborato de sodio
- (B2)-2 Tetraborato de potasio
- (B2)-3 Silicato de sodio
- 50 (B2)-4 Silicato de potasio
- (B2)-5 Vanadato de sodio
- (B2)-6 Metavanadato de potasio
- 55 (B2)-7 Molibdato de sodio
- (B2)-8 Molibdato de potasio
- 60 (B2)-9 Wolframato de sodio
- (B2)-10 Wolframato de potasio
- <Componente lubricante sólido (C)>
- 65 (C)-1 Cera de parafina

- (C)-2 Cera de polietileno
- 5 (C)-3 Politetrafluoroetileno
- (C)-4 Estearato de calcio
- (C)-5 Disulfuro de molibdeno
- 10 (C)-6 Amida del ácido etileno-bis-esteárico
- (C)-7 Disulfuro de wolframio
- (C)-8 Grafito
- 15 (C)-9 Cianurato de melamina
- (C)-10 N $\epsilon$ -lauroil-l-lisina [C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH]
- 20 <Componente de aditivo anticorrosivo (D2)>
- (D2)-1 Nitrito de sodio
- (D2)-2 Fosfato de tripotasio
- 25 (D2)-3 Tripolifosfato de sodio
- (D2)-4 Fosfito de potasio
- 30 (D2)-5 Dietanolamina
- (D2)-6 1-Hidroxibenzotriazol
- (D2)-7 Aminotetrazol
- 35 (D2)-8 Permanganato de potasio
- (D2)-9 Agua peróxido de hidrógeno
- 40 (2-2) Pretratamiento y tratamiento de película
- (2-2-1) Tratamiento de película para prueba de forja en frío
- Tiras de prueba para evaluación: material de acero recocido, esferoidal S45C 25 mm  $\varphi$  × 30 mm
- 45 <Pretratamiento y tratamiento de película de los ejemplos 24 a 57 y los ejemplos comparativos 9 a 13>
- (a) Desengrasado: agente de desengrasado comercialmente disponible (FINECLEANER 4360, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 20 g/l, temperatura 60°C, inmersión 10 minutos
- 50 (b) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos
- (c) Tratamiento de película lubricante: agente de tratamiento de película lubricante con base de agua producido en (1), temperatura 60°C, inmersión 1 minuto
- 55 (d) Secado: 100°C, 10 minutos
- (e) Peso de película seca: 10 g/m<sup>2</sup>
- 60 <Pretratamiento y tratamiento de película del ejemplo comparativo 14 (tratamiento con fosfato/jabón)>
- (a) Desengrasado: agente de desengrasado comercialmente disponible (FINECLEANER 4360, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 20 g/l, temperatura 60°C, inmersión 10 minutos
- 65 (b) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos

## ES 2 731 903 T3

- (c) Decapado con ácido: ácido clorhídrico, concentración del 17,5%, temperatura habitual, inmersión 10 minutos
- (d) Tratamiento de conversión química: agente de tratamiento de conversión química de fosfato de cinc comercialmente disponible (PALBOND 181X, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 90 g/l, temperatura 80°C, inmersión 10 minutos
- 5
- (e) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos
- (f) Tratamiento con jabón: lubricante de jabón reactivo comercialmente disponible (PALUBE 235, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 70 g/l, temperatura 85°C, inmersión 3 minutos
- 10
- (g) Secado: 100°C, 10 minutos
- (h) Peso de película seca: 10 g/m<sup>2</sup>
- 15
- (2-2-2) Tratamiento de película para prueba de evaluación de resistencia a la corrosión
- Tiras de prueba para evaluación: láminas de acero laminadas en frío (SPCC-SD) 150 mm × 70 mm × 0,8 mmt
- 20
- Material de acero recocido, esferoidal S45C 30 mm φ × 10 mm
- <Pretratamiento y tratamiento de película de los ejemplos 24 a 57 y los ejemplos comparativos 9 a 13>
- (a) Desengrasado: agente de desengrasado comercialmente disponible (FINECLEANER 4360, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 20 g/l, temperatura 60°C, inmersión 10 minutos
- 25
- (b) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos
- (c) Tratamiento de película lubricante: agente de tratamiento de película lubricante con base de agua producido en (1), temperatura 60°C, inmersión 1 minuto
- 30
- (d) Secado: 100°C, 10 minutos
- (e) Peso de película seca: 10 g/m<sup>2</sup>
- 35
- <Pretratamiento y tratamiento de película del ejemplo comparativo 14 (tratamiento con fosfato/jabón)>
- (a) Desengrasado: agente de desengrasado comercialmente disponible (FINECLEANER 4360, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 20 g/l, temperatura 60°C, inmersión 10 minutos
- 40
- (b) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos
- (c) Decapado con ácido: ácido clorhídrico, concentración del 17,5%, temperatura habitual, inmersión 10 minutos
- 45
- (d) Tratamiento de conversión química: agente de tratamiento de conversión química de fosfato de cinc comercialmente disponible (PALBOND 181X, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 90 g/l, temperatura 80°C, inmersión 10 minutos
- (e) Aclarado con agua: agua del grifo, temperatura habitual, inmersión 30 segundos
- 50
- (f) Tratamiento con jabón: lubricante de jabón reactivo comercialmente disponible (PALUBE 235, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), concentración 70 g/l, temperatura 85°C, inmersión 3 minutos
- (g) Secado: 100°C, 10 minutos
- 55
- (h) Peso de película seca: 10 g/m<sup>2</sup>
- (2-3) Prueba de evaluación
- 60
- (2-3-1) Prueba de forja en frío
- Se llevó a cabo la prueba de forja en frío en las tiras de prueba tratadas con película en (2-2-1) para evaluar la lubricidad y la resistencia al gripado de las películas lubricantes. Para la prueba de forja en frío, se llevó a cabo trabajo de adiciones conocidas según la invención de la patente japonesa n.º 3227721 para medir la carga máxima (kNf) y altura de adiciones conocidas (mm) durante el trabajo para evaluar la lubricidad. Además, se observó el gripado en las superficies trabajadas de las tiras de prueba para evaluar la resistencia al gripado.
- 65

## ES 2 731 903 T3

### Patrones de evaluación

#### Lubricidad

5 Rendimiento de prueba adiciones conocidas = altura de adiciones conocidas (mm)/carga de trabajo (kNf) × 100

A mayor valor, mejor lubricidad

10 Excelente: 0,95 o mayor

Buena: de 0,94 a menor de 0,95

15 Aceptable: de 0,90 a menor de 0,94

Inaceptable: menor de 0,90

#### Resistencia al gripado

20 Gripado en superficies trabajadas

Excelente: sin gripado, sin brillo metálico

25 Aceptable: sin gripado, con brillo metálico

Inaceptable: gripado observado

#### (2-3-2) Prueba de resistencia a la corrosión

30 <Prueba de exposición interior>

Se expusieron las láminas de acero laminadas en frío tratadas con película en (2-2-2) en el interior en una atmósfera abierta durante el verano durante un mes para observar la oxidación. Las razones de oxidación en la tabla se refieren a proporciones en el área de oxidación producida sobre las superficies de las tiras de prueba.

35 <Prueba de armario de climatización de humedad de alta temperatura>

Se dejaron las láminas de acero laminadas en frío tratadas con película en (2-2-2) en un baño de temperatura y humedad controladas acondicionado a 50°C y el 80% de HR durante dos semanas para observar la oxidación.

40 <Prueba de condensación de rocío>

Se dejaron las láminas de acero laminadas en frío tratadas con película en (2-2-2) en un baño de temperatura controlada acondicionado a -10°C durante una hora y luego en un baño de temperatura y humedad controladas acondicionado a 40°C y el 70% de HR durante 23 horas. Se repitió este ciclo cinco veces para observar la oxidación.

45 <Prueba de exposición interior tras trabajo>

Consultar la figura 1. Se colocó el material de acero recocido, esferoidal S45C tratado con película en (2-2-2) en un troquel inferior que tiene una superficie plana tal como se muestra en la figura 1 (A) y luego se altera con una carga de una prensa de abrazadera de 200 toneladas para conformar tal como se muestra en la figura 1 (B). Mientras, se ajustó el troquel inferior en altura de modo que la tira de prueba tenía una altura de 10 mm a 6 mm y se realizó trabajo a una compresibilidad del 40%. Tras el trabajo de prensado, se expuso la tira de prueba en el interior en una atmósfera abierta durante el verano durante un mes para observar la oxidación.

55 Patrones de evaluación

Excelente: sin oxidación

60 Bueno: oxidación muy ligera (área corroída menor del 3% basándose en el área de superficie de la tira de prueba)

Aceptable: oxidación ligera (área corroída del 3% a menor del 10% basándose en el área de superficie de la tira de prueba)

65 Inaceptable: oxidación fuerte (área corroída del 30% o más basándose en el área de superficie de la tira de prueba)

Los resultados de la prueba descritos anteriormente se muestran en la tabla 4. Tal como resulta evidente a partir de la tabla 4, los ejemplos 24 a 57 que usan el agente de tratamiento de película lubricante con base de agua según la presente invención presentan excelente lubricidad y resistencia al gripado, y son excelentes en resistencia a la corrosión. Las razones de oxidación en estos ejemplos fueron del 2% o menos en cada una de la prueba de exposición interior, la prueba de lubricación de alta temperatura, la prueba de condensación de rocío y la prueba de exposición interior tras el trabajo, presentando buenos resultados. Por otro lado, el ejemplo comparativo 9 es inferior en resistencia a la corrosión porque el anhídrido maleico del componente de resina (A) no se imida. Para el ejemplo comparativo 10, el grado de neutralización del componente de resina (A) es demasiado bajo para que el componente se disperse en agua, impidiendo que se fabrique una formulación. El ejemplo comparativo 11 no contiene el componente de resina (A), y por tanto, sufre de mala resistencia al agua y resistencia a la corrosión de la película lubricante. El ejemplo comparativo 12 no contiene el componente inorgánico soluble en agua (B), con el resultado de que no puede obtenerse suficiente fuerza de la película lubricante y conformabilidad de película al material metálico durante la deformación plástica y tanto la lubricidad como la resistencia al gripado son inferiores. El ejemplo comparativo 13 es inferior en lubricidad porque no contiene el componente lubricante sólido (C). Para el ejemplo comparativo 14, en el que se trató la película de fosfato con un jabón reactivo, mientras que presenta excelente lubricidad, se requerirá tratamiento de efluentes y/o manejo de fluidos, con el resultado de que no pueden usarse dispositivos o etapas de procedimiento convenientes, y se producirán residuos asociados con la reacción para aumentar la carga medioambiental.

20 [Tabla 1]

[Tabla 1]

	Componentes de resina (A)	Cantidades añadidas (%)	Componentes de refuerzo inorgánicos (B <sub>1</sub> )	Cantidades añadidas (%)	Componentes lubricantes sólidos (C)	Cantidades añadidas (%)	Componentes de aditivo anticorrosivos (D)	Cantidades añadidas (%)	Agentes tensioactivos (%)	Total (%)	(A)+(B)	(A)/(B)
Ejemplo 1	(A)-1	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-2	30				100	70	1,00
Ejemplo 2	(A)-2	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-2	30				100	70	1,00
Ejemplo 3	(A)-3	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-2	30				100	70	1,00
Ejemplo 4	(A)-4	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-2	30				100	70	1,00
Ejemplo 5	(A)-5	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-2	30				100	70	1,00
Ejemplo 6	(A)-6	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-2	30				100	70	1,00
Ejemplo 7	(A)-1	30	(B1)-1 (B1)-5	30 30	(C)-1	10				100	90	0,50
Ejemplo 8	(A)-2	67	(B1)-4 (B1)-5	10 13	(C)-2	10				100	90	2,91
Ejemplo 9	(A)-4	25	(B1)-3	72	(C)-1 (C)-4	2 1				100	97	0,35
Ejemplo 10	(A)-4	77	(B1)-4 (B1)-5	10 10	(C)-1 (C)-4	2 1				100	97	3,85
Ejemplo 11	(A)-1	17	(B1)-3 (B1)-5	8 25	(C)-2 (C)-5	5 44			1	100	50	0,52
Ejemplo 12	(A)-1	37	(B1)-3	13	(C)-2 (C)-5	5 44			1	100	50	2,85
Ejemplo 13	(A)-2	6	(B1)-3	14	(C)-2 (C)-5	5 74			1	100	20	0,43
Ejemplo 14	(A)-2	15	(B1)-3	5	(C)-5	79			1	100	20	3,00
Ejemplo 15	(A)-6	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-2	25	(D1)-1	5		100	70	1,00
Ejemplo 16	(A)-6	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-2	25	(D1)-2	5		100	70	1,00
Ejemplo 17	(A)-6	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-2	25	(D1)-3	5		100	70	1,00
Ejemplo 18	(A)-1	35	(B1)-10	35	(C)-2	30				100	70	1,00
Ejemplo 19	(A)-2	35	(B1)-2 (B1)-4	5 30	(C)-2	30				100	70	1,00
Ejemplo 20	(A)-2	35	(B1)-6	5	(C)-2	20				100	70	1,00

Ejemplo 21	(A)-2	35	(B1)-7 (B1)-8 (B1)-9	30	(C)-3 (C)-2 (C)-6	10 20 10						100	70	1,00
Ejemplo 22	(A)-1	37	(B1)-3	13	(C)-7 (C)-8	44 5	1					100	50	2,85
Ejemplo 23	(A)-1	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-9 (C)-10	15 15						100	70	1,00
Ejemplo comparativo 1	(A)-7	35	(B1)-3 (B1)-5	5 30	(C)-2	30						100	70	1,00
Ejemplo comparativo 2	(A)-8													
Ejemplo comparativo 3			(B1)-1 (B1)-5	25 25	(C)-2	50						100	50	0,00
Ejemplo comparativo 4	(A)-1	50			(C)-2	50						100	50	//////
Ejemplo comparativo 5	(A)-2	50	(B)-1 (B)-5	25 25								100	100	1,00
Ejemplo comparativo 6	Tetraborato de sodio: 70%				(C)-1	30						100	-	-
Ejemplo comparativo 7	Resina de uretano con base de agua: 70%				(C)-2	30						100	-	-
Ejemplo comparativo 8	Tratamiento con fosfato/jabón											-	-	-

# ES 2 731 903 T3

\*Las cantidades añadidas (%) en la tabla 1 representan el % en masa de cada componente como un sólido basándose en el contenido de sólidos total del lubricante con base de agua.

5 [Tabla 2]

	Prueba de forja en frío			Eliminación de la película	Prueba de exposición
	Valores de adiciones conocidas medidos	Lubricidad	Resistencia al gripado		
Ejemplo 1	0,955	●	○	○	○
Ejemplo 2	0,952	●	○	○	○
Ejemplo 3	0,953	●	○	○	○
Ejemplo 4	0,949	○	Δ	○	○
Ejemplo 5	0,945	○	Δ	○	○
Ejemplo 6	0,951	●	○	○	Δ
Ejemplo 7	0,950	●	○	○	○
Ejemplo 8	0,950	●	○	○	○
Ejemplo 9	0,938	Δ	○	○	Δ
Ejemplo 10	0,935	Δ	○	○	Δ
Ejemplo 11	0,952	●	○	○	○
Ejemplo 12	0,953	●	○	○	○
Ejemplo 13	0,935	Δ	Δ	○	Δ
Ejemplo 14	0,936	Δ	Δ	○	○
Ejemplo 15	0,950	●	○	○	○
Ejemplo 16	0,951	●	○	○	○
Ejemplo 17	0,950	●	○	○	○
Ejemplo 18	0,942	○	Δ	○	○
Ejemplo 19	0,945	○	○	○	●
Ejemplo 20	0,950	●	○	○	●
Ejemplo 21	0,948	○	○	○	●
Ejemplo 22	0,943	○	○	○	○
Ejemplo 23	0,941	○	○	○	○
Ejemplo comparativo 1	0,942	○	Δ	○	×
Ejemplo comparativo 2					
Ejemplo comparativo 3	0,895	×	×	Δ	×
Ejemplo comparativo 4	0,890	×	×	○	○
Ejemplo comparativo 5	0,801	×	Δ	○	○
Ejemplo comparativo 6		×	×	○	×
Ejemplo comparativo 7		Δ	×	×	Δ
Ejemplo comparativo 8		○	○	×	○

[Tabla 3]

	Componentes de resina (A)	Cantidades añadidas (% en masa)	Componentes inorgánicos solubles en agua (B2)	Cantidades añadidas (% en masa)	Componentes lubricantes sólidos (C)	Cantidades añadidas (% en masa)	Componentes de aditivo anticorrosivos (D)	Cantidades añadidas (% en masa)	Agentes tensioactivos (% en masa)	Total (% en masa)	(A)+(B)	(A)/(B)
Ejemplo 24	(A)-1	50	(B2)-2	30	(C)-2	20				100	80	1,67
Ejemplo 25	(A)-2	50	(B2)-2	30	(C)-2	20				100	80	1,67
Ejemplo 26	(A)-3	50	(B2)-2	30	(C)-2	20				100	80	1,67
Ejemplo 27	(A)-4	50	(B2)-2	30	(C)-2	20				100	80	1,67
Ejemplo 28	(A)-5	50	(B2)-2	30	(C)-2	20				100	80	1,67
Ejemplo 29	(A)-6	50	(B2)-2	30	(C)-2	20				100	80	1,67
Ejemplo 30	(A)-1	25,7	(B2)-1	64,3	(C)-1	10				100	90	0,40
Ejemplo 31	(A)-2	77,1	(B2)-3	12,9	(C)-2	10				100	90	5,98
Ejemplo 32	(A)-4	16,2	(B2)-2	80,8	(C)-1	2				100	97	0,20
Ejemplo 33	(A)-4	86,2	(B2)-4	10,8	(C)-1	2				100	97	7,98
Ejemplo 34	(A)-1	15	(B2)-5	35	(C)-2	5		1		100	50	0,43
Ejemplo 35	(A)-1	42,8	(B2)-6	7,2	(C)-2	5		1		100	50	5,94
Ejemplo 36	(A)-2	4	(B2)-7	16	(C)-2	5				100	20	0,25
Ejemplo 37	(A)-2	17,7	(B2)-8	2,3	(C)-5	74				100	20	7,70
Ejemplo 38	(A)-1	45	(B2)-1	30	(C)-2	20	(D2)-1	5		100	75	1,50
Ejemplo 39	(A)-1	45	(B2)-2	30	(C)-2	20	(D2)-2	5		100	75	1,50
Ejemplo 40	(A)-1	45	(B2)-3	30	(C)-2	20	(D2)-3	5		100	75	1,50
Ejemplo 41	(A)-1	45	(B2)-4	30	(C)-2	20	(D2)-4	5		100	75	1,50
Ejemplo 42	(A)-1	45	(B2)-5	30	(C)-2	20	(D2)-5	5		100	75	1,50
Ejemplo 43	(A)-1	45	(B2)-6	30	(C)-2	20	(D2)-1	3		100	75	1,50
Ejemplo 44	(A)-1	45	(B2)-7	30	(C)-2	20	(D2)-5	2		100	75	1,50
Ejemplo 45	(A)-1	45	(B2)-8	30	(C)-2	20	(D2)-2	3		100	75	1,50
Ejemplo 46	(A)-1	45	(B2)-9	30	(C)-2	20	(D2)-3	3		100	75	1,50
Ejemplo 47	(A)-1	40	(B2)-10	30	(C)-2	20	(D2)-6	2		100	70	1,33
Ejemplo 48	(A)-1	40	(B2)-10	30	(C)-2	20	(D2)-4	3		100	70	1,33
							(D2)-7	2				
							(D2)-1	10				
							(D2)-8	10				

Ejemplo 49	(A)-1	40	(B2)-10	30	(C)-2	20	(D2)-9	10	100	70	1,33
Ejemplo 50	(A)-2	30	(B2)-7	45	(C)-2	20	(D2)-1	5	100	75	0,67
Ejemplo 51	(A)-2	30	(B2)-8	45	(C)-2	20	(D2)-2	5	100	75	0,67
Ejemplo 52	(A)-2	30	(B2)-9	45	(C)-2	20	(D2)-3	5	100	75	0,67
Ejemplo 53	(A)-2	30	(B2)-10	45	(C)-2	20	(D2)-4	5	100	75	0,67
Ejemplo 54	(A)-6	50	(B2)-1	30	(C)-2 (C)-3	20 10			100	80	1,67
Ejemplo 55	(A)-6	50	(B2)-2	30	(C)-2 (C)-6	20 10			100	80	1,67
Ejemplo 56	(A)-6	50	(B2)-3	30	(C)-7 (C)-8	44 5		1	100	80	1,67
Ejemplo 57	(A)-6	50	(B2)-4	30	(C)-9 (C)-10	15 15			100	80	1,67
Ejemplo comparativo 9	(A)-7	50	(B2)-2	30	(C)-2	20			100	80	1,67
Ejemplo comparativo 10	(A)-8										
Ejemplo comparativo 11			(B2)-7	50	(C)-2	50			100	50	0,00
Ejemplo comparativo 12	(A)-1	50			(C)-2	50			100	50	//////
Ejemplo comparativo 13	(A)-2	50	(B2)-3	50					100	100	1,00
Ejemplo comparativo 14					Tratamiento con fosfato/jabón				-	-	-

※ Las cantidades añadidas (%) en la tabla representan el % en masa de cada componente como un sólido basándose en el contenido de sólidos total del lubricante con base de agua.

5 [Tabla 4]

	Prueba de forja en frío				Prueba de resistencia a la corrosión				Prueba de exposición interior tras el trabajo		
	Valores de adiciones conocidas medidos	Lubricidad	Resistencia al gripado	Prueba de exposición interior		Prueba de armaro de climatización de humedad de alta temperatura		Prueba de condensación de rocío		Razones de oxidación	Evaluaciones
				Razones de oxidación	Evaluaciones	Razones de oxidación	Evaluaciones	Razones de oxidación	Evaluaciones		
Ejemplo 24	0.955	Excelente	Excelente	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 25	0.952	Excelente	Excelente	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 26	0.953	Excelente	Excelente	1%	Buena	1%	Buena	2%	Buena	1%	Buena
Ejemplo 27	0.950	Excelente	Excelente	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 28	0.942	Buena	Aceptable	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 29	0.951	Excelente	Excelente	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 30	0.950	Excelente	Excelente	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 31	0.952	Excelente	Excelente	1%	Buena	1%	Buena	2%	Buena	1%	Buena
Ejemplo 32	0.935	Aceptable	Excelente	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 33	0.931	Aceptable	Excelente	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena
Ejemplo 34	0.951	Excelente	Excelente	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 35	0.953	Excelente	Excelente	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena
Ejemplo 36	0.942	Buena	Aceptable	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 37	0.941	Buena	Aceptable	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 38	0.950	Excelente	Excelente	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena
Ejemplo 39	0.952	Excelente	Excelente	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 40	0.952	Excelente	Excelente	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena
Ejemplo 41	0.953	Excelente	Excelente	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena
Ejemplo 42	0.951	Excelente	Excelente	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena
Ejemplo 43	0.950	Excelente	Excelente	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena	1%	Buena
Ejemplo 44	0.953	Excelente	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente
Ejemplo 45	0.952	Excelente	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente
Ejemplo 46	0.951	Excelente	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente
Ejemplo 47	0.955	Excelente	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente
Ejemplo 48	0.953	Excelente	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente
Ejemplo 49	0.951	Excelente	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente
Ejemplo 50	0.954	Excelente	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente
Ejemplo 51	0.955	Excelente	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente
Ejemplo 52	0.953	Excelente	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente
Ejemplo 53	0.953	Excelente	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente	0%	Excelente
Ejemplo 54	0.952	Excelente	Excelente	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena
Ejemplo 55	0.953	Excelente	Excelente	1%	Buena	1%	Buena	2%	Buena	1%	Buena
Ejemplo 56	0.943	Buena	Excelente	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena	2%	Buena

	0,941	Buena	Excelente	2%	Buena								
Ejemplo comparativo 9	0,942	Buena	Aceptable	≥30%	Inaceptable								
Ejemplo comparativo 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 11	0,949	Buena	Excelente	≥30%	Inaceptable								
Ejemplo comparativo 12	0,893	Inaceptable	Inaceptable	2%	Buena								
Ejemplo comparativo 13	0,803	Inaceptable	Aceptable	2%	Buena								
Ejemplo comparativo 14	0,947	Buena	Excelente	1%	Buena								

5 Tal como resulta evidente a partir de la descripción anterior, usando el lubricante con base de agua para trabajo plástico según la presente invención, puede obtenerse excelente lubricidad y resistencia al gripado así como buena resistencia a la corrosión sin oxidación incluso en ambientes de alta temperatura/alta humedad que simulan el verano. Además, la eliminación de películas lubricantes tras el trabajo mediante agentes de limpieza también es buena. Por tanto, el valor para su uso en la industria es extremadamente alto.

## REIVINDICACIONES

1. Lubricante con base de agua para trabajo plástico, que comprende
- 5 un componente de resina (A) que contiene un copolímero u homopolímero de monómeros que tienen un enlace etilénicamente insaturado, que incluye al menos anhídrido maleico, en el que los restos de anhídrido maleico del componente de resina (A) se bloquean mediante imidación a una razón de bloqueo del 10 al 80%, y los restos de anhídrido maleico no bloqueados se neutralizan con un componente alcalino a un grado de neutralización del 40 al 100%, en el que una razón de anhídrido maleico con respecto a los monómeros totales es del 30 al 70% en moles en el componente de resina (A), y en el que el copolímero u homopolímero del componente de resina (A) tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 400.000;
- 10 un componente inorgánico (B) seleccionado de un componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) con un tamaño de partícula de 0,1 μm a 10 μm, siendo el tamaño de partícula un tamaño de partícula promedio, concretamente, una mediana de diámetro d50 basándose en el volumen de partículas, medido con un analizador de distribución de tamaño de partícula, en el que el componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de magnesio básico, carbonato de calcio, carbonato de cinc básico, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, talco, mica, fosfato de calcio, fosfato de cinc y dihidrogenotripolifosfato de aluminio, y/o un componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>) que es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un borato, un silicato, un vanadato, un molibdato y un wolframato; y
- 15 un componente lubricante sólido (C) seleccionado de ceras, politetrafluoroetileno, ácidos grasos y sales de los mismos, amidas grasas, disulfuro de molibdeno, disulfuro de wolframio, grafito, cianurato de melamina, mica sintética tratada orgánicamente, y compuestos de aminoácido que tienen una estructura estratificada,
- 20 en el que
- 25 cuando el componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) está incluido en el componente inorgánico (B), el componente de resina (A), el componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>) y el componente lubricante sólido (C) tienen una masa de sólido en el intervalo de:
- 30 
$$\frac{(A) + (B_1)}{[(A) + (B_1) + (C)]} = \text{de } 0,2 \text{ a } 0,97$$
- 35 
$$(A)/(B_1) = \text{de } 0,35 \text{ a } 3,85; \text{ y}$$
- cuando el componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>) está incluido en el componente inorgánico (B), el componente de resina (A), el componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>) y el componente lubricante sólido (C) tienen una masa de sólido en el intervalo de:
- 40 
$$\frac{(A) + (B_2)}{[(A) + (B_2) + (C)]} = \text{de } 0,2 \text{ a } 0,97$$
- 45 
$$(A)/(B_2) = \text{de } 0,2 \text{ a } 8.$$
2. Lubricante con base de agua para trabajo plástico según la reivindicación 1, en el que la imidación se produce a través del uso de amoníaco.
3. Lubricante con base de agua para trabajo plástico según la reivindicación 1 ó 2, en el que los monómeros que tienen un enlace etilénicamente insaturado comprenden isobutileno y/o estireno.
- 50 4. Lubricante con base de agua para trabajo plástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente alcalino del componente de resina (A) es al menos uno seleccionado de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y amoníaco.
- 55 5. Lubricante con base de agua para trabajo plástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente inorgánico (B) es un componente de refuerzo inorgánico (B<sub>1</sub>).
6. Lubricante con base de agua para trabajo plástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente inorgánico soluble en agua (B<sub>2</sub>) es al menos uno seleccionado de un molibdato y un wolframato.
- 60 7. Lubricante con base de agua para trabajo plástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene además un componente de aditivo anticorrosivo (D), cuya razón en masa es de 0,01 a 0,1 basándose en el contenido de sólidos total.
- 65

- 5
8. Lubricante con base de agua para trabajo plástico según la reivindicación 7, en el que el componente de aditivo anticorrosivo (D) es al menos uno seleccionado de un nitrito, un fosfato, una amina, un azol, un permanganato, un peróxido, un carbonato, un compuesto de circonio, un compuesto de calcio, un compuesto de magnesio, un compuesto de cinc y un compuesto de bismuto.
  9. Material metálico que comprende una superficie sobre la que se forma una película aplicando y secando el lubricante con base de agua para trabajo plástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

[Fig. 1]

