

(19)



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 2 022 574 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.02.2009 Patentblatt 2009/07

(51) Int Cl.:
B21D 26/02 (2006.01) **B21D 37/18 (2006.01)**
C10M 105/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08160056.1**

(22) Anmeldetag: **10.07.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA MK RS

(30) Priorität: **24.07.2007 DE 102007034353**

(71) Anmelder: **Evonik Goldschmidt GmbH
45127 Essen (DE)**

(72) Erfinder:

- Schwab, Peter
45133 Essen (DE)**
- Weyershausen, Bernd
45127 Essen (DE)**
- Hänsel, Rene
46282 Dorsten (DE)**
- Finger, Brigitte
45359 Essen (DE)**

(54) **Verwendung von ionischen Flüssigkeiten für die spanlose Umformung von metallischen Werkstücken**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung mindestens einer ionischen Flüssigkeit oder einer Mischung von ionischen Flüssigkeiten für spanlose Umformprozes-

se von metallischen Werkstücken, insbesonder für Innenhochdruckumformung.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten für die spanlose Umformung von metallischen Werkstücken gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1, insbesondere für die Innenhochdruckumformung.

5

Stand der Technik:

[0002] Bei der spanlosen Umformung von Werkstücken aus Metall wird auf das Werkstück eine Kraft ausgeübt, die zur Verformung des Metalls durch Fließprozesse führt. Beispiele hierfür sind Umformungen durch Pressen, Kaltfließpressen, Ziehen, Tiefziehen und die Innenhochdruckumformung, die oft auch mit dem englischen Fachbegriff "hydroforming" bezeichnet wird. Bei diesen Umform-Vorgängen kommt es zur Reibung zwischen den Oberflächen des Werkstücks und des verwendeten Werkzeugs, das zum Beispiel aus Matrizen, Stempeln, Ziehformen, Ziehringen oder Hohlformen bestehen kann. Die Reibung muss durch die Verwendung von geeigneten Schmiermitteln reduziert werden, da ansonsten Beschädigungen von Werkzeug und/oder Werkstück auftreten können, beispielsweise aufgrund von Kaltverschweißungen. Zudem kann das Schmiermittel dazu beitragen, die für die Umformung aufzuwendende Kraft sowie den damit verbundenen Energieaufwand zu senken.

10

[0003] Die Innenhochdruckumformung ist ein spezielles Umformverfahren, in dem Blechhohlteile oder Blechbänder mittels eines flüssigen Mediums ("Druckmedium") in einem Formwerkzeug in die gewünschte Form gebracht werden (F. Klocke, W. König, "Fertigungsverfahren 4. Umformtechnik: Umformen", Springer Verlag Berlin, 5. Auflage, August 2006). Hierbei wird das Werkstück durch den Innendruck aufgeweitet und gleichzeitig axial gestaucht. Das Werkstück wird vor dem Aufweiten in ein geschlossenes Werkzeug verbracht und nimmt durch den Innendruck die Form des Werkzeug-Hohlraums an. Bei diesem Verfahren kann ständig Material über ein Rohrende nachgeführt werden, um eine gewünschte Materialdicke zu erreichen. Der Innendruck von zwischen 200 bar und 3000 bar wird beispielsweise durch eine Wasser-Öl-Emulsion üblicherweise bei Raumtemperatur übertragen. Über zwei Dichtstempel an den Rohrenden kann die Axialkraft zur Kontrolle der Materialstärke des Umformprodukts eingeleitet werden. Der Ölanteil des Umformmediums dient im Verfahren zur Schmierung, insbesondere von Ventilen, und kann mit bioziden Eigenschaften ausgestattet sein.

15

[0004] Der Prozess der Innenhochdruckumformung findet derzeit bevorzugt in Bereichen Anwendung, die einen hohen Umformgrad insbesondere bei Hohlteilen erfordern. Beispiele dafür sind A-Säulen, Hinterachsen, Katalysatoren und Abgasrohre in der Automobilindustrie oder Fittinge und Wasserhähne im Sanitärbereich.

20

[0005] Eine weitere Variante der Innenhochdruckumformung sind temperierte Verfahren, die in einem niedrigeren Druckbereich bei erhöhten Temperaturen bis ungefähr 300°C arbeiten. Damit können beispielsweise hochqualitative Materialien wie Aluminium- oder Magnesium-Legierungen verarbeitet werden. Zur Temperierung wird ein Thermalöl eingesetzt.

25

[0006] Während jeder Umformung kommt es zu einer Relativbewegung zwischen Werkzeug und Werkstück und damit zu einer Reibung zwischen den Oberflächen. Daher ist es erforderlich, zwischen Werkstück und Werkzeug ein Schmiermittel aufzubringen. Dies wird im Fall der Innenhochdruckumformung auch als Außenschmierung bezeichnet, während man die Schmierung durch das Druckmedium auch als Innenschmierung bezeichnen kann. Zur Außenschmierung sind neben Ziehöhlen und Ziehfetten auch Seifen auf Konversionsschichten wie Phosphatierschichten oder Eloxalschichten, Gleitlacke mit Graphit, Molybdänsulfid oder Teflon, Wachse und Ziehfolien bekannt. In der DE 101 15 696 A1 werden daneben spezielle wasserarme Mischungen aus Ölen und Wachsen unter Zugabe von Schmieradditiven als Außenschmierung beschrieben.

30

[0007] Als Druckmedien beziehungsweise als Innenschmierung kommen Hydrauliköle aufgrund ihrer Komprimierbarkeit bis zu Drücken von ungefähr 1500 bar oder wässrige Medien auf Basis wassermischbarer mineralölhaltiger oder synthetischer Schmierstoffe zum Einsatz. Die Schmierstoff-Zusätze in wässrigen Druckmedien sind auch als Kühlenschmierstoffe bekannt. Meist werden Wasser-Öl-Emulsionen eingesetzt.

35

[0008] Diese vorbekannten Schmierstoffe insbesondere für die Außenschmierung weisen jeweils unterschiedliche Nachteile auf. Ziehfette und Ziehfolien ebenso wie Gleitlacke können lediglich manuell aufgetragen werden und sind daher für die Serienanwendung ungeeignet. Seifenbedeckte Konversionsschichten sind aufwendig in der Herstellung und können insbesondere beim Einschleppen der Seifen in das Druckmedium zu unerwünschter Schaumbildung führen. Gleitlacke sind sehr schlecht, meist nur durch einen Schleifprozess, vom fertigen Werkstück entfernbare und verbleiben stückweise entweder am Werkzeug oder am Werkstück. Wachse können in das Druckmedium gelangen und als Partikel die Feinstfilter der Druckübersetzer blockieren.

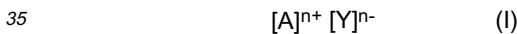
40

[0009] Generell ist bei der Wahl der Außenschmierung und der Innenschmierung darauf zu achten, dass zum einen das Außenschmiermittel leicht vom fertigen Werkstück entfernbare sein muss. Zum anderen kann es beim Praxiseinsatz jederzeit zu einem Eintrag von Außenschmierung in das Druckmedium kommen. Daher ist entweder eine gute Trennbarkeit der beiden Medien wünschenswert, um eine Beeinträchtigung der Schmierwirkung zu vermeiden und eine Wiederverwendung der einzelnen Medien zu ermöglichen. Alternativ wäre es wünschenswert, beide Medien so aufeinander

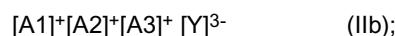
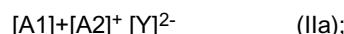
abzustimmen, dass eine gute Verträglichkeit gewährleistet ist, so dass nur noch ein einziges homogenes Schmiermittelsystem eingesetzt werden müsste.

Aufgabenstellung:

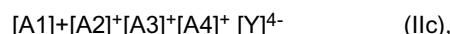
- 5 [0010] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Schmiermittel für spanlose Umformprozesse bereit zu stellen, welches eine einfache Handhabung und ein verbessertes Eigenschaftsprofil ermöglicht, wobei idealerweise das gleiche Schmiermittel sowohl als Außenschmierung, als Druckmedium und auch als Thermalöl verwendbar ist.
- 10 [0011] Dies wird erfahrungsgemäß mit einer Verwendung von mindestens einer ionischen Flüssigkeit oder einer Mischung von ionischen Flüssigkeiten entsprechend des Patentanspruchs 1 erreicht.
- [0012] Mit der erfahrungsgemäßen Verwendung von mindestens einer ionischen Flüssigkeit wird ein neuartiges Schmiermittel für spanlose Umformprozesse bereitgestellt, das sowohl als Außenschmierung, als Druckmedium und/oder als Thermalöl einsetzbar ist.
- 15 [0013] Dadurch kann erstmals ein Schmiermittel eingesetzt werden, das leicht vom fertigen Werkstück entfernt werden kann und ein in weiten Bereichen anpassbares Eigenschaftsprofil im Hinblick auf Viskosität, Dichte, Thermostabilität sowie anti-korrasive Eigenschaften zeigt. Auf dieser Basis kann für jeden Umformprozess ein maßgeschneidertes Schmiermittel bereitgestellt werden, das die Anforderungen bezüglich der vorerwähnten Eigenschaften voll erfüllt.
- 20 [0014] Daneben kann mit einer ionischen Flüssigkeit beziehungsweise einer Mischung aus ionischen Flüssigkeiten als Schmiermittel in spanlosen Umformprozessen eine vereinfachte Handhabung dadurch erreicht werden, dass ein Aufbringen des Schmiermittels in flüssiger Form beispielsweise mittels Sprühen oder in fester Form mittels Eintauchen in ein durch Erhitzen verflüssigtes Schmiermittel-Bad und anschließendes Abkühlen erfolgen kann.
- 25 [0015] Insbesondere bei einer erfahrungsgemäßen Verwendung von einer ionischen Flüssigkeit oder von einer Mischung aus ionischen Flüssigkeiten als Außenschmierung bei der Innenhochdruckumformung unter Einsatz einer Wasser-Öl-Emulsion als Druckmedium können solche ionischen Flüssigkeiten bevorzugt ausgewählt werden, die keine Mischbarkeit mit der Wasser-Öl-Emulsion zeigen und daher einfach von dem Druckmedium abtrennbar sind. Auf diese Weise kann eine Wiederverwendung des Druckmediums sichergestellt werden.
- 30 [0016] Als ionische Flüssigkeiten ("ionic liquids") bezeichnet man allgemein bei niedrigen Temperaturen ($< 100^{\circ}\text{C}$) schmelzende Salze, die eine neuartige Klasse von Flüssigkeiten ausschließlich aus Ionen aufgebaut darstellen. Im Gegensatz zu klassischen Salzschmelzen, die hochschmelzende, hochviskose und sehr korrosive Medien darstellen, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen flüssig und relativ niedrig viskos (K.R. Seddon J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997, 68, 351-356).
- [0017] Ionische Flüssigkeiten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise Salze der nachfolgend aufgeführten allgemeinen Formeln I, II, oder III:



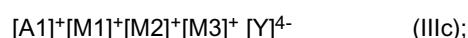
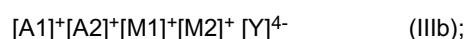
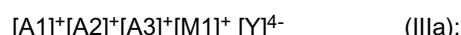
in der n für 1, 2, 3 oder 4 steht, $[A]^{n+}$ für ein quartäres Ammonium-Kation, ein Oxonium-Kation, ein Sulfonium-Kation oder ein Phosphonium-Kation und $[Y]^{n-}$ für ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Anion steht; oder gemischte Salze der allgemeinen Formeln (II)



45 oder



50 wobei $[A1]^+$, $[A2]^+$, $[A3]^+$ und $[A4]^+$ unabhängig voneinander aus den für $[A]^{n+}$ genannten Gruppen ausgewählt sind und $[Y]^{n-}$ die für Formel I genannte Bedeutung besitzt; oder gemischte Salze der allgemeinen Formeln (III)



[A1] ⁺ [A2] ⁺ [M1] ⁺ [Y] ³⁻	(IIId);
[A1] ⁺ [M1] ⁺ [M2] ⁺ [Y] ³⁻	(IIIe);
5 [A1] ⁺ [M1] ⁺ [Y] ²⁻	(IIIf);
[A1] ⁺ [A2] ⁺ [M4] ²⁺ [Y] ⁴⁻	(IIIf);
10 [A1] ⁺ [M1] ⁺ [M4] ²⁺ [Y] ⁴⁻	(IIIf);
[A1] ⁺ [M5] ³⁺ [Y] ⁴⁻	(IIIf);

oder

15 [A1] ⁺ [M4] ²⁺ [Y] ³⁻	(IIIf)
---	--------

wobei [A¹]⁺, [A²]⁺ und [A³]⁺ unabhängig voneinander aus den für [A]⁺ genannten Gruppen ausgewählt sind, [Y]ⁿ⁻ die für Formel (I) genannte Bedeutung besitzt und [M¹]⁺, [M²]⁺, [M³]⁺ einwertige Metallkationen, [M⁴]²⁺ zweiwertige Metallkationen und [M⁵]³⁺ dreiwertige Metallkationen bedeuten;

20 oder Gemische aus allen Formeln (I)-(III).

[0018] Ionische Flüssigkeiten bestehen bevorzugt aus Anionen wie zum Beispiel Halogeniden, Carboxylaten, Phosphaten, Thiocyanaten, Isothiocyanaten, Dicyanamiden, Sulfaten, Alkylsulfaten, Sulfonaten, Alkylsulfonaten, Tetrafluoroborat, Hexafluoro-phosphat oder auch Bis(trifluormethylsulfonyl)imid kombiniert mit zum Beispiel substituierten Ammonium-, Phosphonium-, Pyridinium- oder Imidazolium-Kationen, wobei die vorgenannten Anionen und Kationen eine kleine Auswahl aus der großen Zahl möglicher Anionen und Kationen darstellen und damit kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben oder gar eine Einschränkung vorgegeben werden soll.

[0019] Die erfindungsgemäß verwendeten ionischen Flüssigkeiten setzen sich bevorzugt aus mindestens einer quartären Stickstoff- und/oder Phosphorverbindung und/oder Schwefelverbindung und mindestens einem Anion zusammen und ihr Schmelzpunkt liegt unterhalb ca. + 250 °C, vorzugsweise unterhalb ca. + 150 °C, insbesondere unterhalb ca. + 100 °C. Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäß verwendeten ionischen Flüssigkeiten oder ihre Mischungen bei Raumtemperatur flüssig.

[0020] Die in dem spanlosen Umformungsverfahren erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten ionischen Flüssigkeiten können beispielsweise aus mindestens einem Kation der allgemeinen Formeln bestehen:

35 R ¹ R ² R ³ R ⁴ N ⁺	(IV)
R ¹ R ² N ⁺ =CR ³ R ⁴	(V)
40 R ¹ R ² R ³ R ⁴ P ⁺	(VI)
R ¹ R ² p ⁺ =CR ³ R ⁴	(VII)
45 R ¹ R ² R ³ S+	(VIII)

45 in denen

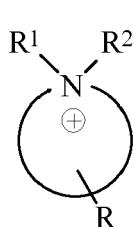
R¹,R²,R³,R⁴ gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Heteroatome (Sauerstoff, NH, NR' mit R' gleich einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden C₁-C₃₀-Alkylrest, insbesondere -CH₃) unterbrochenen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen durch eine oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-, unterbrochenen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen endständig OH, OR', NH₂, N(H)R', N(R')₂

(mit R' gleich einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden C₁-C₃₀-Alkylrest) funktionalisierten linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder einen blockweise oder statistisch aufgebauten Polyether gemäß -(R⁵-O)_n-R⁶ bedeuten,

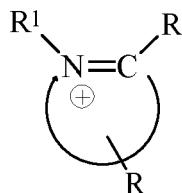
- 5 wobei
- R⁵ ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest,
- n 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 60, ist und
- R⁶ Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet oder ein Rest -C(O)-R⁷ mit
- 10 R⁷ gleich einem linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, einem Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen ist.
- 15

20 [0021] Als Kationen kommen ferner Ionen in Betracht, die sich von gesättigten oder ungesättigten cyclischen Verbindungen sowie von aromatischen Verbindungen mit jeweils mindestens einem dreibindigen Stickstoffatom in einem 4- bis 10-, vorzugsweise 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring ableiten, der gegebenenfalls substituiert sein kann. Solche Kationen lassen sich vereinfacht (d. h. ohne Angabe von genauer Lage und Zahl der Doppelbindungen im Molekül) durch die nachstehenden allgemeinen Formeln (IX), (X) und (XI) beschreiben, wobei die heterocyclischen Ringe gegebenenfalls auch mehrere Heteroatome enthalten können.

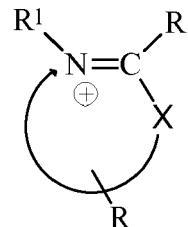
25



(IX)



(X)



(XI)

- 35 R¹ und R² besitzen dabei die vorgenannte Bedeutung,
- 40 R ist ein Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen.,
- 45 X ist ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein substituiertes Stickstoffatom (X = O, S, NR¹).

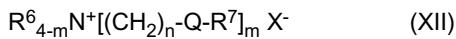
50 [0022] Beispiele für cyclische Stickstoffverbindungen der vorgenannten Art sind Pyrrolidin, Dihydropyrrol, Pyrrol, Imidazolin, Oxazolin, Oxazol, Thiazolin, Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Indol, Carbazol, Piperidin, Pyridin, die isomeren Pycoline und Lutidine, Chinolin und iso-Chinolin. Die cyclischen Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formeln (IX), (X) und (XI) können unsubstituiert (R = H), einfach oder auch mehrfach durch den Rest R substituiert sein, wobei bei einer Mehrfachsubstitution durch R die einzelnen Reste R unterschiedlich sein können.

55 [0023] Als Kationen kommen weiterhin Ionen in Betracht, die sich von gesättigten acyclischen, gesättigten oder ungesättigten cyclischen Verbindungen sowie von aromatischen Verbindungen mit jeweils mehr als einem dreibindigen Stickstoffatom in einem 4- bis 10-, vorzugsweise 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring ableiten. Diese Verbindungen können sowohl an den Kohlenstoffatomen als auch an den Stickstoffatomen substituiert sein. Sie können ferner durch, gegebenenfalls substituierte, Benzolringe und/oder Cyclohexanringe unter Ausbildung mehrkerniger Strukturen anelliert sein. Beispiele für solche Verbindungen sind Pyrazol, 3,5-Dimethylpyrazol, Imidazol, Benzimidazol, N-Methylimidazol, Dihydropyrazol, Pyrazolidin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylpyrazin, Cimolin, Phthalazin, Chinazolin, Phenazin und Piperazin. Insbesondere vom Imidazol und seinen Alkyl- und Phenylderivaten abgeleitete Kationen

haben sich als Bestandteil ionischer Flüssigkeiten bewährt.

[0024] Bevorzugt werden quarternäre Ammoniumsalze alkoxylierter Fettsäuren - auch als Alkanolaminesterquats bezeichnet - gekennzeichnet durch die generische Formel des Typs $R^1R^2R^3R^4N^+ A^-$ (IV) in denen R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, R^2 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^3 ein Rest $(CH_2CHRO)_n$ -H mit n von 1 bis 200 und R gleich H oder CH_3 , R^4 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Rest $(CH_2CHRO)_n$ -H mit n von 1 bis 200 und R gleich H oder CH_3 und A^- ein einwertiges Anion ist.

[0025] Bei diesen Verbindungen sind Substanzen der Formel



10 bevorzugt, wobei

jeder Rest R^6 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder eine Benzylgruppe und vorzugsweise eine Methylgruppe ist,

15 7 R ist unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 11 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine lineare oder verzweigte Alkenylgruppe mit 11 bis 22 Kohlenstoffatomen, mit der Bedingung dass mindestens ein Rest R^7 nicht Wasserstoff ist,

Q ist unabhängig ausgewählt aus den Gruppen der Formeln $-O-C(O)-$, $-C(O)O$, $-NR^8-C(O)-$, $-C(O)-NR^8-$, $-O-C(O)-O$, $-CHR^9-O-C(O)-$ oder $-CH(OCOR^7)-CH_2-O-C(O)-$, wobei R^8 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl- oder Butylrest ist und R^9 Wasserstoff oder Methyl ist und Q vorzugsweise $-O-C(O)-$ oder $-NH-C(O)-$ ist;

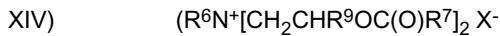
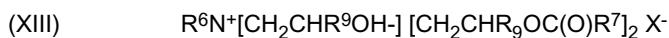
20 m ist gleich 1 bis 4 und vorzugsweise 2 oder 3;

n ist gleich 1 bis 4 und vorzugsweise 2; und

25 X ein anwendungskompatibles Anion, z.B. Methylsulfat, Ethylsulfat, Methylsulfonat, Butylsulfat, Octylsulfat, Phosphinat oder 2-(2-methoxyethoxy)ethylsulfat vorzugsweise Methylsulfat, 2-(2-methoxyethoxy)ethylsulfat, Octylsulfat und Phosphinat.

Die quarternäre Ammonium-Verbindung kann Gemische der Verbindungen mit unterschiedlichen Gruppen R^7 enthalten die nicht gleich Wasserstoff sind, deren Wert von 1 bis zu m reicht. Vorzugsweise umfassen solche Gemische im Durchschnitt 1,2 bis 2,5 Gruppen R^7 , die nicht Wasserstoff sind. Vorzugsweise liegt der Anteil der Nicht-Wasserstoffgruppen R^7 bei 1,4 bis 2,0 und bevorzugt bei 1,6 bis 1,9.

30 **[0026]** Die bevorzugten quarternären Ammoniumverbindungen sind die Verbindungen des Typs:



40 wobei R^6 , R^7 und X die gleiche Bedeutung wie für Formel (XII) oben definiert haben.

[0027] Vorzugsweise ist das Fragment $-C(O)R^7$ eine fetthaltige Acylgruppe. Verwendbare fetthaltige Acylgruppen werden von den natürlichen Quellen der Triglyceride, vorzugsweise Talg, pflanzliche Öle, teilweise hydrierter Talg und teilweise hydrierte pflanzliche Öle abgeleitet. Verwendbare Quellen der Triglyceride sind beispielsweise Sojabohnenöl, Talg, partiell hydrierter Talg, Palmöl, Palmkerne, Rapssamen, Schweinfett, Kokosnuss, Raps, Distelöl, Mais, Reis und Tallöl und Mischungen dieser Komponenten.

45 **[0028]** Dem Fachmann ist bekannt, dass die Zusammensetzung der fettsäurehaltigen Verbindungen gewissen natürlichen Schwankungen unterworfen ist, abhängig von Erntegut zu Erntegut oder von der Vielzahl der pflanzlichen Ölquellen. Die R^7 -Gruppen sind gewöhnlich Gemische der linearen und verzweigten Kohlenstoffketten der gesättigten und ungesättigten aliphatischen Fettsäuren.

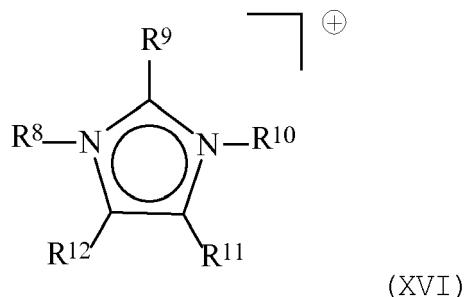
50 **[0029]** Der Anteil der ungesättigten Gruppen R^7 in solchen Gemischen beträgt vorzugsweise mindestens 10 %, besonders bevorzugt mindestens 25 % und ganz besonders bevorzugt 40 % bis 70 %. Der Anteil der mehrfach ungesättigten Gruppen R^7 in solchen Gemischen beträgt weniger als 10 %, vorzugsweise weniger als 5 % und besonders bevorzugt weniger als 3 %. Wenn erforderlich kann Teilhydrierung durchgeführt werden, um den gesättigten Charakter anzuheben und damit die Stabilität (z.B. Geruch, Farbe, etc.) des Endprodukts zu verbessern. Der Gehalt ungesättigter Anteile, ausgedrückt durch die Jodzahl, sollte in einem Bereich von 5 bis 150 und vorzugsweise in einem Bereich von 5 bis 50 liegen. Das Verhältnis von cis- und trans-Isomeren der Doppelbindungen in den ungesättigten Gruppen R^7 ist vorzugsweise größer als 1 : 1 und besonders bevorzugt im Bereich von 4 zu 1 bis 50 zu 1.

55 **[0030]** Bevorzugte Beispiele der Verbindungen von Formel (XII) sind:

5 N,N-Di(tallowyloxyethyl)-N,N-dimethylammonium-chlorid;
 N,N-Di(canolyloxyethyl)-N,N-dimethylammonium-chlorid;
 N,N-Di(tallowyloxyethyl)-N-methyl,N-(2-hydroxyethyl)-ammonium-methylsulfat;
 N,N-Di(canolyloxyethyl)-N-methyl,N-(2-hydroxyethyl)-ammonium-methylsulfat;
 N,N-Di(tallowylamidoethyl)-N-methyl,N-(2-hydroxyethyl) ammonium-methylsulfat;
 N,N-Di(2-tallowyloxy-2-oxo-ethyl)-N,N-dimethylammonium-chlorid;
 N,N-Di(2-canolyloxy-2-oxo-ethyl)-N,N-dimethylammonium-chlorid;
 N,N-Di(2-tallowyloxyethylcarbonyloxyethyl)-N,N-dimethylammonium-chlorid;
 N,N-Di(2-canolyloxyethylcarbonyloxyethyl)-N,N-dimethylammonium-chlorid;
 10 N(2-tallowyloxy-2-ethyl)-N-(2-tallowyloxy-2-oxo-ethyl)-N,N-dimethylammonium-chlorid;
 N(2-canolyloxy-2-ethyl)-N(2-canolyloxy-2-oxo-ethyl)-N,N-dimethylammonium-chlorid;
 N,N,N-Tri(tallowyloxyäthyl)-N-methylammonium-chlorid;
 N,N,N-Tri(canolyloxyäthyl)-N-methylammonium-chlorid;
 15 1,2-Ditallowyloxy-3-N,N,N-trimethylammoniumpropyl-chlorid; und
 1,2-Dicanolyloxy-3-N,N,N-trimethylammoniumpropyl-chlorid.

[0031] Weiterhin bevorzugte quarternäre Ammoniumsalze sind Ditallowdimethylammonium-chlorid, Ditallowdimethylammonium-methylsulfat, Dimethylammonium-chlorid, Di(hydriertes-tallow)distearyl-di-methylammonium-chlorid und Di-behenyldimethylammonium-chlorid.

20 **[0032]** Als Kationen kommen ferner Ionen in Betracht, welche zwei Stickstoffatome enthalten und durch die allgemeine Formel (XII) wiedergegeben sind



35 in denen

R⁸,R⁹,R¹⁰,R¹¹,R¹² gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen Alkyarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Heteroatome (Sauerstoff, NH, NR' mit R' gleich einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden C₁-C₃₀-Alkylrest), unterbrochenen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)O-, -O-S(O₂)-, -S(O)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-, unterbrochenen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen endständig OH, OR', NH₂, N(H)R', N(R')₂ mit R' gleich einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden C₁-C₃₀-Alkylrest, funktionalisierten linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder einen blockweise oder statistisch aufgebauten Polyether aufgebaut aus -(R⁵-O)_n-R⁶ bedeuten,
 wobei

40 R⁵ ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender Kohlenwasserstoffrest,
 n 1 bis 100 ist und

45 R⁶ Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen einen cycloaliphatischen ge-

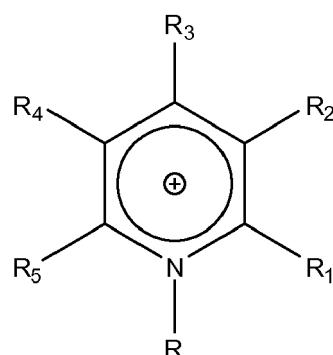
gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet oder ein Rest -C(O)-R⁷ mit

R⁷
5
gleich einem linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, einem Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen ist.

10 Als ganz besonders bevorzugte Imidazoliumionen (XVI) seien genannt 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Di-methyl-3-ethylimidazolium, 3-butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium und 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium.

15
20
25
[0033] Als Kationen kommen zudem Ionen in Betracht, die insbesondere zusammengesetzt aus den vorgenannten Kationen aufgrund von Dimerisierung, Trimerisierung oder Polymerisierung Dikationen, Trikationen oder Polykationen bilden. Hierunter werden auch solche Dikationen, Trikationen und Polykationen zusammengefasst, die ein polymeres Rückgrat beispielsweise auf Basis von Siloxanen, Polyethern, Polyester, Polyamiden oder Polyacrylaten besitzen, insbesondere verzweigte und hyperverzweigte Polymere.

30
[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden ionische Flüssigkeiten verwendet, bei denen das Kation [A]⁺ ein Pyridiniumion (XVIIa) ist, bei dem



(XVIIa)

- 50
55
• einer der Reste R₁ bis R₅ Methyl, Ethyl oder Chlor ist und die verbleibenden Reste R₁ bis R₅ Wasserstoff sind;
• R₃ Dimethylamino ist und die verbleibenden Reste R₁, R₂, R₄ und R₅ Wasserstoff sind;
• alle Reste R₁ bis R₅ Wasserstoff sind;
• R₂ Carboxy oder Carboxamid ist und die verbleibenden Reste R₁, R₂, R₄ und R₅ Wasserstoff sind; oder
• R₁ und R₂ oder R₂ und R₃ 1,4-Buta-1,3-dienylen ist und die verbleibenden Reste R₁, R₂, R₄ und R₅ Wasserstoff sind; und insbesondere ein solches, bei dem
• R₁ bis R₅ Wasserstoff sind; oder
• einer der Reste R₁ bis R₅ Methyl oder Ethyl ist und die verbleibenden Reste R₁ bis R₅ Wasserstoff sind.

Als ganz besonders bevorzugte Pyridiniumionen (XVIIa) seien genannt 1-Methylpyridinium, 1-Ethylpyridinium, 1-(1-Butyl)-pyridinium, 1-(1-Hexyl)-pyridinium, 1-(1-Octyl)-pyridinium, 1-(1-Hexyl)-pyridinium, 1-(1-Octyl)-pyridinium, 1-(1-Dodecyl)-pyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-pyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-pyridinium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-

Ethyl-2-methylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-methylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1,2-Diethylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-ethylpyridinium, 1,2-Dimethyl-5-ethylpyridinium, 1,5-Diethyl-2-methylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium und 1-(1-Octyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium und 1-(1-Hexadecyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium. Ganz besonders bevorzugt sind darüber hinaus ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Pyridaziniumion (XVIIb) ist, bei dem

10

15

20

25

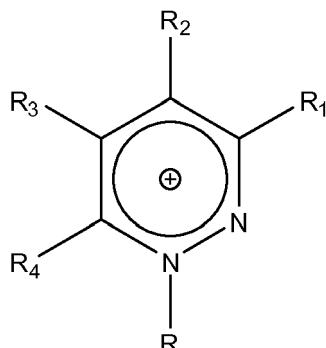
30

35

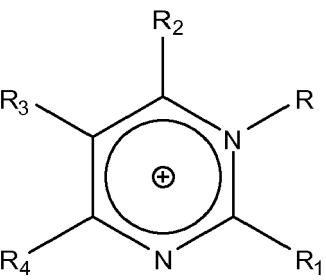
40

50

55



(XVIIb)



(XVIIc)

• R_1 bis R_4 Wasserstoff sind; oder

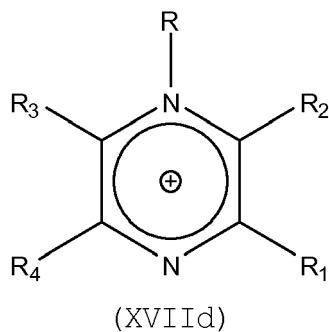
• einer der Reste R_1 bis R_4 Methyl oder Ethyl ist und die verbleibenden Reste R_1 bis R_4 Wasserstoff sind. Ganz besonders bevorzugt sind zudem ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Pyrimidiniumionen

(XVIIc) ist, bei dem

• R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R_2 bis R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind; oder

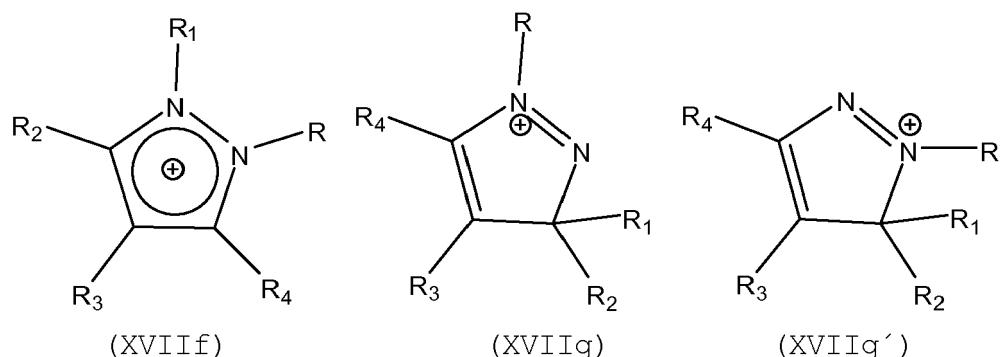
• R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, R_2 und R_4 Methyl sind und R_3 Wasserstoff ist. Ganz besonders bevorzugt sind außerdem ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Pyraziniumionen

(XVIId) ist, bei dem

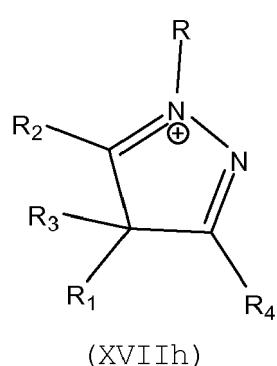


- R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R_2 bis R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind;
 - R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, R_2 und R_4 Methyl sind und R_3 Wasserstoff ist;
 - R_1 bis R_4 Methyl sind; oder
 - R_1 bis R_4 Methyl oder Wasserstoff sind.

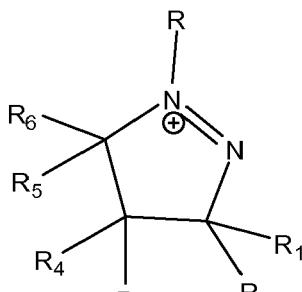
Ganz besonders bevorzugt sind weiterhin ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Pyrazoliumion (XVIIif), (XVIIlg) beziehungsweise (XVIIlg') ist, bei dem



- R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R_2 bis R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind. Ganz besonders bevorzugt sind darüber hinaus ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Pyrazoliumion (XVIIh) ist, bei dem

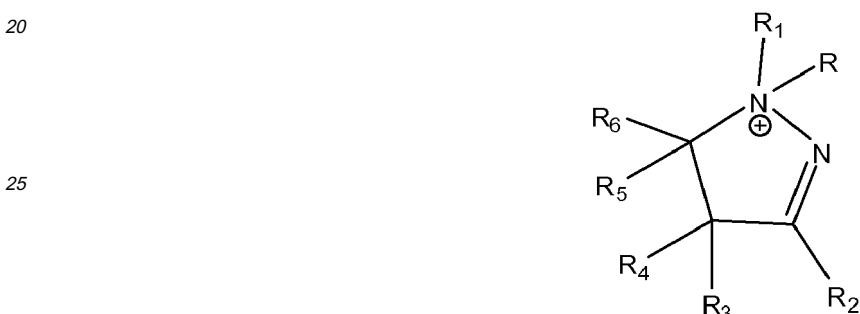


- R_1 bis R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind. Ganz besonders bevorzugt sind zudem ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein 1-Pyrazoliniumion (XVIII) ist, bei dem



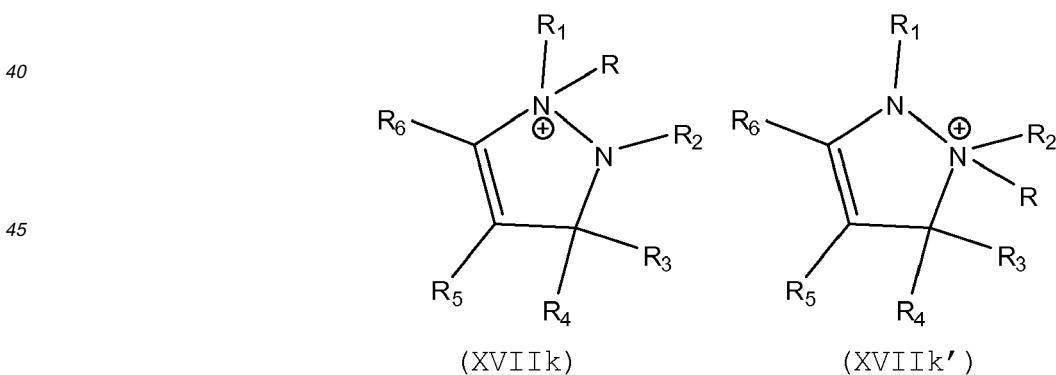
(XVII i)

- 15 • unabhängig voneinander R_1 bis R_6 Wasserstoff oder Methyl sind.
Ganz besonders bevorzugt sind weiterhin ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein 2-Pyrazoliniumion (XVIIj) ist, bei dem

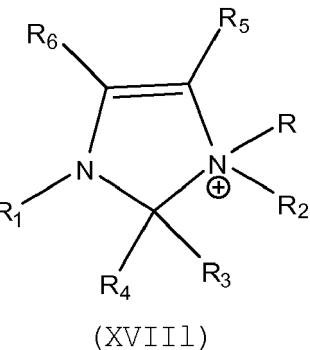


(XVII j)

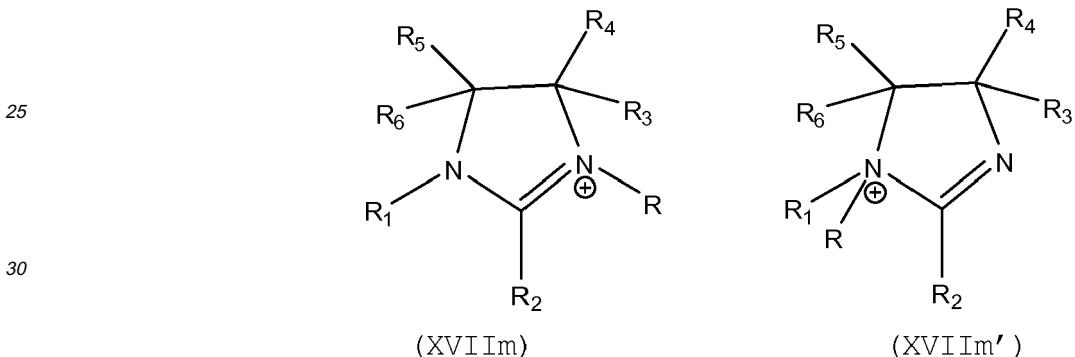
- 30 • R_1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist und R_2 bis R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.
Ganz besonders bevorzugt sind auch ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein 3-Pyrazoliniumion (XVIIk) beziehungsweise (XVIIk') ist, bei dem



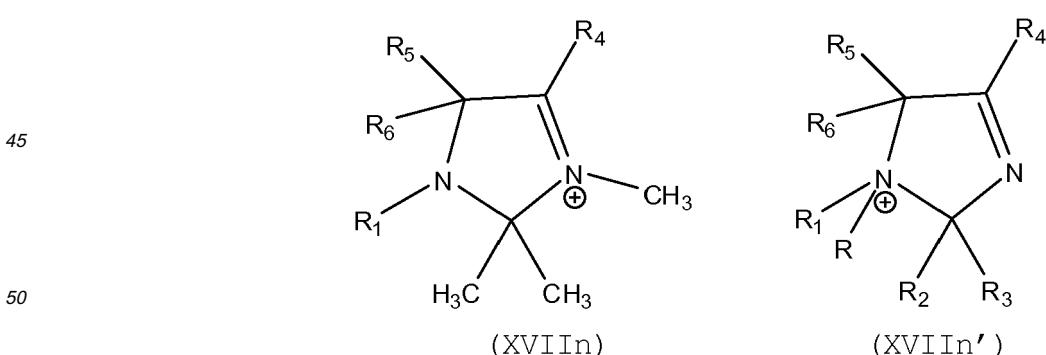
- R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl sind und R_3 bis R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.
Ganz besonders bevorzugt sind daneben ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Imidazoliniumion (XVIII) ist, bei dem



- 15 • R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1-Butyl oder Phenyl sind, R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind und R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.
Ganz besonders bevorzugt sind außerdem ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Imidazoliniumion (XVIIIm) beziehungsweise (XVIIIm') ist, bei dem
- 20

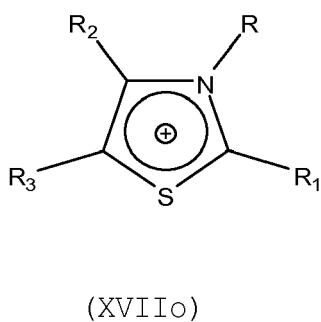


- 35 • R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind und R_3 bis R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.
Ganz besonders bevorzugt sind weiterhin ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Imidazoliniumion (XVIIIn) beziehungsweise (XVIIIn') ist, bei dem
- 40

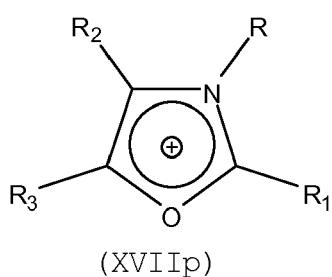
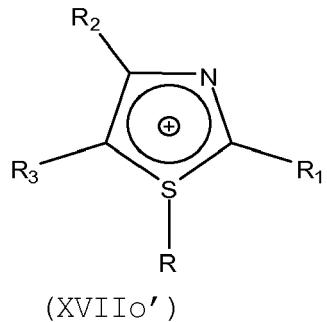


- 55 • R_1 bis R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind und R_4 bis R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.
Ganz besonders bevorzugt sind daneben ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Thiazoliumion (XVIIlo) beziehungsweise (XVIIlo') sowie als Oxazoliumion (XVIIIp) ist, bei dem

5



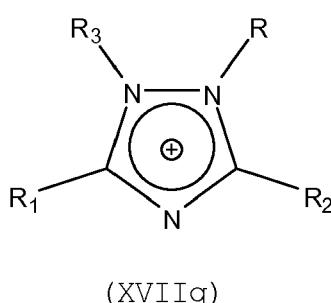
10



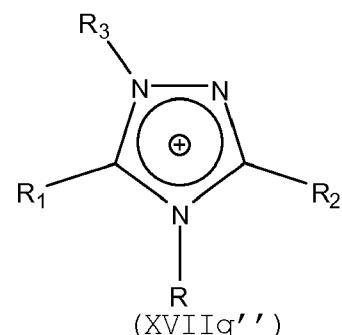
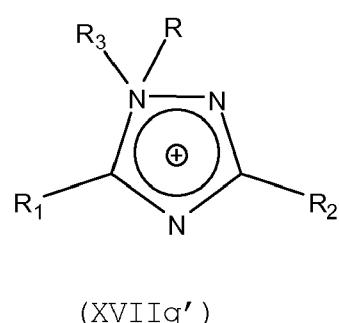
15

- R_1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist und R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind. Ganz besonders bevorzugt sind auch ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein 1,2,4-Triazoliumion (XVIIq), (XVIIq') beziehungsweise (XVIIq'') ist, bei dem

20



25

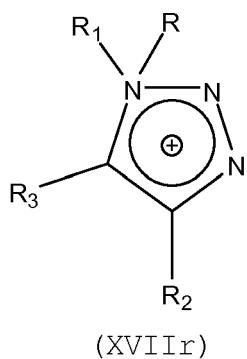


30

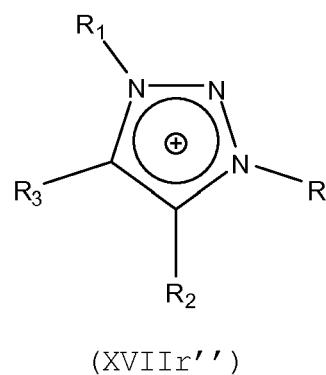
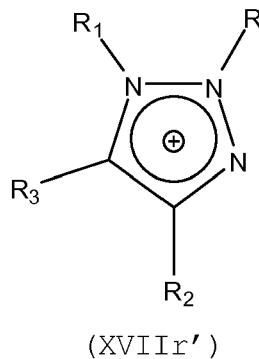
- R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl sind und R_3 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist. Ganz besonders bevorzugt sind weiterhin ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein 1,2,3-Triazoliumion (XVIIr), (XVIIr') beziehungsweise (XVIIr'') ist, bei dem

35

40



45

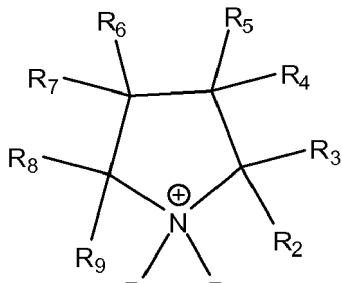


50

- R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist und R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind, oder R_2 und R_3 zusammen 1,4-Buta-1,3-dienylen ist. Ganz besonders bevorzugt sind zudem ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Pyrrolidiniumion (XVIIIs) ist, bei dem

55

5



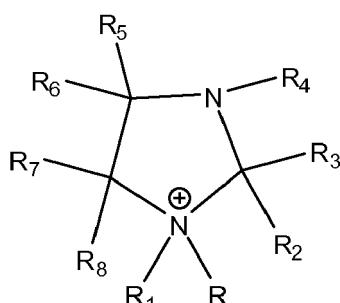
10

(XVIIIs)

15

- R₁ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist und R₂ bis R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind. Ganz besonders bevorzugt sind daneben ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation [A]⁺ ein Imidazolidiniumion (XVIIIs) ist, bei dem

20



25

(XVIIIt)

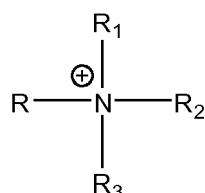
30

35

- R₁ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl sind und R₂ und R₃ sowie R₅ bis R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

Ganz besonders bevorzugt sind auch ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation [A]⁺ ein Ammoniumion (XVIII) ist, bei dem

40



45

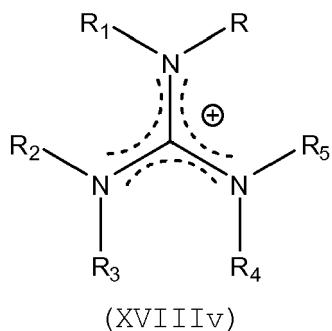
(XVIII)

50

- R₁ bis R₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl sind; oder
- R₁ bis R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl sind und R₄ 2-Hydroxyethyl ist; oder
- R₁ und R₂ zusammen 1,5-Pentylen oder 3-Oxa-1,5-pentylen sind und R₃ C₁-C₁₈-Alkyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Cyanoethyl ist.

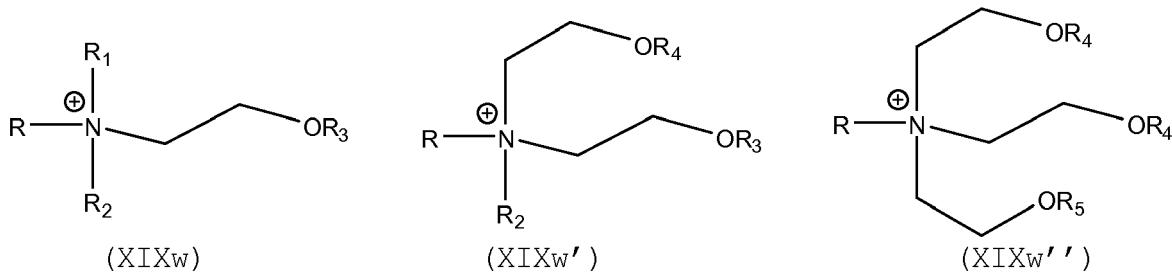
Als besonders bevorzugte Ammoniumionen (XVIII) seien außerdem genannt Methyl-tri-(1-butyl)-ammonium, 2-Hydroxyethylammonium, Bis(2-hydroxyethyl)dimethylammonium, N,N-Dimethylpiperidinium und N,N-Dimethylmorpholinium.

Zudem sind ionische Flüssigkeiten besonders bevorzugt, bei denen das Kation [A]⁺ ein Guanidiniumion (XVIIIf) ist, bei dem



- R_1 bis R_5 Methyl sind.
 - R_1 bis R_5 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl sind; oder
 - R_1 bis R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl oder 2-Hydroxyethyl sind.

Als ganz besonders bevorzugtes Guanidiniumion (XVIIIV) sei genannt N,N,N',N',N'',N''' -Hexamethylguanidinium. Ganz besonders bevorzugt sind auch ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Derivat eines Ethanolamins, z.B. ein Choliniumion (XIXw), oder eines Diethanolamins (XIXw'), oder eines Triethanolamins (XIXw'') ist, bei dem



- R_1 und R_2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, 1-Butyl oder 1-Octyl sind und R_3 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, $-SO_2OH$ oder $-PO(OH)_2$ ist;
 - R_1 Methyl, Ethyl, 1-Butyl oder 1-Octyl ist, R_2 eine $-CH_2-CH_2-OR_4$ -Gruppe ist und R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, $-SO_2OH$ oder $-PO(OH)_2$ sind; oder
 - R_1 eine $-CH_2-CH_2-OR_4$ -Gruppe ist, R_2 eine $-CH_2-CH_2-OR_5$ -Gruppe ist und R_3 bis R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, $-SO_2OH$ oder $-PO(OH)_2$ sind,
 - R_1 Methyl, Ethyl, 1-Butyl, 1-Octyl, Acetyl, $-SO_2OH$, oder $-PO(OH)_2$ ist und R_3 bis R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, $-SO_2OH$, $-PO(OH)_2$, oder $(C_nH_{2n}O)_mR_1$ mit $n = 1$ bis 5 und $m = 1$ bis 100 sind.

[0035] Ganz besonders bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, bei denen das Kation $[A]^+$ ein Phosphoniumion (VI) ist, bei dem R_1 bis R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere Butyl, Isobutyl, 1-Hexyl oder 1-Octyl sind.

[0036] Unter den vorstehend genannten Kationen sind die Pyridiniumionen (XVIIa), Imidazoliumionen (XVI) und Ammoniumionen (XVIII) bevorzugt, insbesondere 1-Methylpyridinium, 1-Ethylpyridinium, 1-(1-Butyl)pyridinium, 1-(1-Hexyl)pyridinium, 1-(1-Octyl)pyridinium, 1-(1-Hexyl)-pyridinium, 1-(1-Octyl)pyridinium, 1-(1-Dodecyl)pyridinium, 1-(1-Tetradecyl)pyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-pyridinium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-Ethyl-2-methylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-methylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1,2-Diethylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-ethylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-ethylpyridinium, 1,2-Dimethyl-5-ethyl-pyridinium, 1,5-Diethyl-2-methylpyridinium, 1-(1-Butyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium, 1-(1-Hexyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium, 1-(1-Octyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium, 1-(1-Dodecyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium, 1-(1-Tetradecyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium, 1-(1-Hexadecyl)-2-methyl-3-ethylpyridinium, 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium.

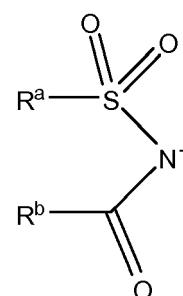
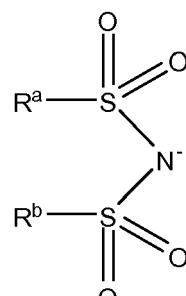
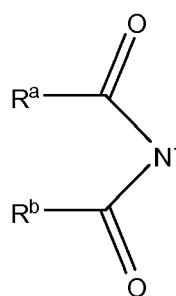
5 xadecyl)-3-methylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethylimidazolium und 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 3-butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium und 2-Hydroxyethylammonium.

[0037] Bei den in den Formeln (IIIa) bis (IIIj) genannten Metallkationen $[M^1]^+$, $[M^2]^+$, $[M^3]^+$, $[M^4]^{2+}$ und $[M^5]^{3+}$ handelt es sich im Allgemeinen um Metallkationen der 1., 2., 6., 7., 8., 9., 10., 11., 12. und 13. Gruppe des Periodensystems. Geeignete Metallkationen sind beispielsweise Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , CO^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} und Al^{3+} .

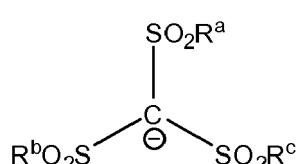
10 [0038] Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten ionischen Flüssigkeiten bestehen aus mindestens einem der vorgenannten Kationen kombiniert mit jeweils mindestens einem Anion. Als Anionen sind prinzipiell alle Anionen einsetzbar, welche in Verbindung mit dem Kation zu einer ionischen Flüssigkeit führen.

[0039] Das Anion $[Y]^{n-}$ der ionischen Flüssigkeit ist beispielsweise ausgewählt aus:

- 15 • der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen der Formeln: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, $AlBr_4^-$, $FeCl_4^-$, BCl_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$, $CuCl_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CO_2^-$, $CCl_3CO_2^-$, CN^- , SCN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , $N(CN)^-$;
- 20 • der Gruppe der Sulfate, Sulfite und Sulfonate der allgemeinen Formeln: SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $R^aOSO_3^-$, $R^aSO_3^-$;
- 25 • der Gruppe der Phosphate der allgemeinen Formeln: PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $R^aPO_4^{2-}$, $HR^aPO_4^-$, $R^aR^bPO_4^-$;
- 30 • der Gruppe der Phosphonate und Phosphinate der allgemeinen Formeln: $R^aHPO_3^-$, $R^aPO_2^-$, $R^aR^bPO_3^-$;
- der Gruppe der Phosphite der allgemeinen Formeln: PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , $H_2PO_3^-$, $R^aPO_3^{2-}$, $R^aHPO_3^-$, $R^aR^bPO_3^-$;
- der Gruppe der Phosphonite und Phosphinitate der allgemeinen Formeln: $R^aR^bPO_2^-$, $R^aHPO_2^-$, $R^aR^bPO^-$, R^aHPO^- ;
- der Gruppe der Carboxylate der allgemeinen Formel: R^aCOO^- ;
- der Gruppe der Borate der allgemeinen Formeln: BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , $H_2BO_3^-$, $R^aR^bBO_3^-$, $R^aHBO_3^-$, $R^aBO_3^{2-}$, $B(OR^a)$ (OR^b) (OR^c) (OR^d), $B(HSO_4)^-$, $B(R^aSO_4)^-$;
- 35 • der Gruppe der Boronate der allgemeinen Formeln: $R^aBO_2^{2-}$, $R^aR^bBO^-$;
- der Gruppe der Carbonate und Kohlensäureester der allgemeinen Formeln: HCO_3^- , CO_3^{2-} , $R^aCO_3^-$;
- der Gruppe der Silikate und Kieselsäuresäureester der allgemeinen Formeln: SiO_4^{4-} , $HSiO_4^{3-}$, $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^-$, $R^aSiO_4^{3-}$, $R^aR^bSiO_4^{2-}$, $R^aR^bR^cSiO_4^-$, $HR^aSiO_4^{2-}$, $H^2R^aSiO_4^-$, $HR^aSiO_4^-$;
- 40 • der Gruppe der Alkyl- bzw. Arylsilan-Salze der allgemeinen Formeln: $R^aSiO_3^{3-}$, $R^aR^bSiO_2^{2-}$, $R^aR^bR^cSiO^-$, $R^aR^bR^cSiO_3^-$, $R^aR^bR^cSiO_2^-$, $R^aR^bR^cSiO_3^{2-}$;
- 45 • der Gruppe der Carbonsäureimide, Bis(sulfonyl)imide und Sulfonylimide der allgemeinen Formeln:



- der Gruppe der Methide der allgemeinen Formel:



- 55 • der Gruppe der Alkoxide und Aryloxide der allgemeinen Formel: R^aO^- ;
- der Gruppe der Halometallate der allgemeinen Formel $[M_{\text{Hal}}]^{n-}$, wobei M für ein Metall und Hal für Fluor, Chlor,

Brom oder Jod steht, r und t ganze positive Zahlen sind und die Stöchiometrie des Komplexes angeben und s eine ganze positive Zahl ist und die Ladung des Komplexes angibt;

- der Gruppe der Sulfide, Hydrogensulfide, Polysulfide, Hydrogenpolysulfide und Thiolate der allgemeinen Formeln: S^{2-} , HS^- , $[S_v]^{2-}$, $[HS_v]^-$, $[R^aS]^-$, wobei v eine ganze positive Zahl von 2 bis 10 ist;
- der Gruppe der komplexen Metallionen wie $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, MnO_4^- , $Fe(CO)_4^-$.

Darin bedeuten R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander jeweils

- Wasserstoff;

- C_1-C_{30} -Alkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO-, -CO-O- oder -CO-N-_l-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl, Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Methoxy, Ethoxy, Formyl, Acetyl oder $C_qF_{2(q-a)+(1-b)}H_{2a+b}$ mit $q < 30$, $0 \leq a \leq q$ und $b = 0$ oder 1 (beispielsweise CF_3 , C_2F_5 , $CH_2CH_2C_{(q-2)}F_{2(q-2)+1}$, C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$, $C_{12}F_{25}$);
- C_3-C_{12} -Cycloalkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-_l-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl oder $C_qF_{2(q-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ mit $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ und $b = 0$ oder 1 ;
- C_2-C_{30} -Alkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-_l-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl oder $C_qF_{2(q-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ mit $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ und $b = 0$ oder 1;
- C_3-C_{12} -Cycloalkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-_l-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl der $C_qF_{2(q-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$ mit $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ und $b = 0$ oder 1;
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und deren alkyl-, aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-_l-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Phenyl, 2-Methylphenyl (2-Tolyl), 3-Methylphenyl (3-Tolyl), 4-Methylphenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 4-Phenyl-phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl oder $C_6F_{(5-a)}H_a$ mit $0 \leq a \leq 5$; oder
- zwei Reste einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen, substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring.

[0040] Ganz besonders bevorzugte Anionen sind zum Beispiel Chlorid; Bromid; Jodid; Thiocyanat; Hexafluorophosphat; Trifluormethansulfonat; Methansulfonat; Formiat; Acetat; Glycolat; Lactat; Mandelat; Nitrat; Nitrit; Trifluoracetat; Sulfat; Hydrogensulfat; Methylsulfat; Ethylsulfat; 1-Propylsulfat; 1-Butylsulfat; 1-Hexylsulfat; 1-Octylsulfat; Phosphat; Dihydrogenphosphat; Hydrogenphosphat; C_1-C_4 -Dialkylphosphate; Propionat; Tetrachloroaluminat; $Al_2Cl_7^-$; Chlorozinkat; Chloroferrat; Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid; Bis(pentafluoroethylsulfonyl) imid; Bis (methylsulfonyl) imid; Bis (p-Tolylsulfonyl) imid; Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid; Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid; p-Tolylsulfonat; Tetracarbonylcobaltat; Dimethylenglykolmonomethylethersulfat; Oleat; Stearat; Acrylat; Methacrylat; Maleinat; Hydrogencitrat; Vinylphosphonat; Bis(pentafluoroethyl)phosphinat; Borate wie Bis[salicylato(2-)]borat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat, Tetracyanoborat; Tetrafluoroborat; Dicyanamid; Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat; Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat, cyclische Arylphosphate wie Brenzcatecholphosphat ($C_6H_4O_2$)P(O)O⁻ und Chloracobaltat.

[0041] Bevorzugte Anionen werden ausgewählt aus der Gruppe - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - der Halogenide, Bis(perfluoralkylsulfonyl)amide bzw. -imide wie z.B. Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Alkyl- und Aryltosylate, Perfluoralkyltosylate, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkyl- und Arylsulfate, Polyethersulfate und -sulfonate, Perfluoralkylsulfate, Sulfonat, Alkyl- und Arylsulfonate, perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- und Arylcarboxylate, Perfluoralkylcarboxylate, Perchlorat, Tetrachloroaluminat, Saccharinat. Weiterhin sind Dicyanamid, Thiocyanat, Isothiocyanat, Tetra-

phenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Polyetherphosphate und Phosphat bevorzugte Anionen.

[0042] Ganz besonders bevorzugte Anionen sind Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Tetrachloroaluminat, Thiocyanat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Glycolat, Lactat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, p-Tolylsulfonat, Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat.

[0043] Erfindungsgemäß werden in einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform solche ionischen Flüssigkeiten bzw. deren Mischungen verwendet, die eine Kombination eines 1,3-Dialkylimidazolium-, 1,2,3-Trialkylimidazolium-, 1,3-Dialkylimidazolinium- und 1,2,3-Trialkylimidazoliniumkations mit einem Anion ausgesucht aus der Gruppe der Halogenide, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Perfluoralkyltosylate, Alkylsulfate und -sulfonate, perfluorierte Alkylsulfonate und -sulfate, Perfluoralkylcarboxylate, Perchlorat, Dicyanamid, Thiocyanat, Isothiocyanat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat enthalten.

[0044] Darüber hinaus können auch einfache, kommerziell erhältliche, acyclische quarternäre Ammoniumsalze wie z.B. TEGO® IL T16ES, TEGO® IL K5MS, TEGO® IL DS oder auch TEGO® IL 2MS (Produkte der Evonik Goldschmidt GmbH) eingesetzt werden.

[0045] Aufgrund der Tatsache, dass einige ionischen Flüssigkeiten durch ihr Eigenschaftsprofil so ausgewählt werden können, dass sie hochtemperaturbeständig, nicht brennbar, korrosionshemmend und leicht vom fertigen Werkstück abwaschbar sind, können diese ionischen Flüssigkeiten sowohl als Außenschmierung als auch als Druckmedium und als Thermalöl insbesondere bei der Innenhochdruckumformung vorteilhaft eingesetzt werden. Außerdem zeigen ionische Flüssigkeiten keinen Dampfdruck unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur.

[0046] Daneben werden besonders bevorzugt solche ionischen Flüssigkeiten ausgewählt, die biologisch abbaubar und gleichzeitig nicht toxisch sind. Neben den vorgenannten Vorteilen sind gerade diese beiden zusätzlichen Eigenschaften wichtige Kriterien bei der Auswahl von Schmierstoffen für eine Serienanwendung im industriellen Umfeld.

[0047] Im Vergleich zu den bisherigen Systemen der Innenhochdruckumformung mit einem Gleitlack, wie zum Beispiel Graphit, und wässrigen Druckmedien als Wasser-Öl-Emulsionen kann das fertige Werkstück und auch die Werkzeugoberfläche durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Außenschmierstoff einfacher von der Außenschmierung gesäubert werden, was gerade für die Serienfertigung bedeutsam ist. Daneben kann die als Außenschmierung eingesetzte ionische Flüssigkeit so ausgestaltet sein, dass keine Mischbarkeit mit dem Emulsionsdruckmedium gegeben ist. In diesem Fall kann das Druckmedium in Form der Wasser-Öl-Emulsion vorteilhaft wieder verwendet werden. Zudem kann die Viskosität der ionischen Flüssigkeit an das Anforderungsprofil angepasst werden. Denn einerseits möchte man ein Abfließen der Außenschmierung vermeiden, andererseits darf das Schmiermittel nicht so viskos sein, dass es schlecht entfernbar wird.

[0048] In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann die als Außenschmierung in einem spanlosen Umformprozess verwendete ionische Flüssigkeit oder die Mischung von ionischen Flüssigkeiten einen Schmelzpunkt oberhalb der Raumtemperatur aufweisen. In diesem Fall kann das Werkstück vor der Umformung beispielsweise in ein durch Erhitzen verflüssigtes Bad der Außenschmierung eingetaucht werden, um von außen mit der Schmierung versehen zu werden. Bei Abkühlung des Werkstücks verfestigt sich die Außenschmierung und das Werkstück kann ohne weitere Kontamination in das Werkzeug eingelegt werden. Nach der Umformung kann die Außenschmierung dann entweder durch Erhitzen verflüssigt und damit entfernt werden oder sie kann durch eine wässrige Waschlösung vom Werkstück abgewaschen werden.

[0049] Die Auswahl der ionischen Flüssigkeit oder der Mischung von ionischen Flüssigkeiten richtet sich nach dem Anforderungsprofil des gewählten Umformprozesses.

[0050] Übersichten zu ionischen Flüssigkeiten, ihrer Herstellung und ihren Eigenschaften finden sich beispielsweise in "Ionic Liquids in Synthesis", P. Wasserscheid, T. Welton (eds.), Wiley, in "Green Industrial Applications of Ionic Liquids", NATO Science Series. Li. Mathematics, Physics and Chemistry, 92, oder in "Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry", Robin D. Rogers (ed.), Acs. Symposium Series, 818.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der spanlose Umformprozess eine Innenhochdruckumformung. Gerade bei diesem Prozess kann die ionische Flüssigkeit oder die Mischung von ionischen Flüssigkeiten mit ihrem vorstehend erläuterten Eigenschaftsprofil eine große Vereinfachung erzielen. Bevorzugt kann die ionische Flüssigkeit oder die Mischung von ionischen Flüssigkeiten als Außenschmierung und/oder als Druckmedium und/oder als Thermalöl eingesetzt werden. Insbesondere der gleichzeitige Einsatz als Außenschmierung und als Druckmedium bringt weitere Synergien mit sich, da hier eine Unverträglichkeit der beiden Medien ausgeschlossen wird und nur noch ein einziges umweltfreundliches Schmiermittel zum Einsatz kommt. Zudem ermöglicht die große Druck- und Temperaturbeständigkeit der ionischen Flüssigkeit verbunden mit der leichten Abwaschbarkeit vom fertigen Werkstück ausgezeichnete Ergebnisse und eine verbesserte Serienanwendung.

[0052] In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung weist die ionische Flüssigkeit oder die Mischung von ionischen Flüssigkeiten eine Schmelztemperatur unterhalb von 100°C und bevorzugt von unterhalb 50°C auf.

[0053] Besonders bevorzugt kann die ionische Flüssigkeit oder die Mischung von ionischen Flüssigkeiten einen Flüssigkeitsbereich von - 50°C bis 400°C, bevorzugt von - 40°C bis 380°C und besonders bevorzugt von - 30°C bis 350°C

aufweisen.

[0054] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit oder einer Mischung von ionischen Flüssigkeiten mit einer Zersetzungstemperatur von größer 300°C vor.

[0055] Dies stellt sicher, dass die als Außenschmierung, als Druckmedium und/oder als Thermalöl eingesetzten ionischen Flüssigkeiten eine ausreichende Thermostabilität zeigen, so dass auch ein wiederholter Einsatz in der Serienfertigung möglich ist.

[0056] Zusammenfassend wird demnach eine Verwendung von mindestens einer ionischen Flüssigkeit oder von Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten für eine spanlose Umformung vorgeschlagen, aufgrund derer eine erhebliche Vereinfachung der Fertigungsprozesse erzielt werden kann. Hinsichtlich der Tatsache, dass die ionische Flüssigkeit durch ihr anpassbares Eigenschaftsprofil hochtemperaturbeständig, nicht brennbar, korrosionshemmend und leicht vom fertigen Werkstück abwaschbar ausgewählt werden kann, kann sie sowohl als Außenschmierung als auch als Druckmedium und als Thermalöl insbesondere bei der Innenhochdruckumformung vorteilhaft eingesetzt werden. Zudem zeigen ionische Flüssigkeiten keinen Dampfdruck unterhalb der Zersetzungstemperatur, können biologisch abgebaut werden und sind nicht toxisch. Ausführungsbeispiele:

In den nachfolgend aufgeführten Beispielen wird die vorliegende Erfindung beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der gesamten Beschreibung und den Ansprüchen ergibt, als auf die in den Beispielen genannten Ausführungsformen beschränkt gelesen werden kann.

20 Versuchsdurchführung:

[0057] In einer hydraulischen Dreisäulenpresse (Dunkes Maschinenbau HS 3 1500) mit einer Presskraft von 15000 kN wurden Umformversuche mit gleichartigen Stahlrohren (gleiches Material, gleiche Wandstärke, gleiche Länge und Durchmesser) durchgeführt. Die Stahlrohre wurden gleichmäßig mit dem Schmierstoff bestrichen und dann in die Presse eingelegt. Als Werkzeug wurde ein einfaches T-Stück verwendet

In der ersten Versuchsreihe wurde der Abstand der senkrechten Säule konstant gehalten (Abstand Z5) und die Fläche gemessen, die sich beim Umformprozess am Kopf des entstandenen T-Stücks durch direkte Auflage gegen den Kolben der senkrechten Säule gebildet hatte. Diese Fläche ist je größer, desto besser die Schmierung funktioniert und ist somit ein Maß für die Güte des Schmierstoffes.

Tabelle 1:

Schmierstoff	Max.Druck [bar]	Abstand Z5 [mm]	Fläche [mm ²]
Tego IL IM55	1000	65	573
Tego IL T16ES	1000	65	475
IL 3	1000	65	409
Hydrodraw 768	1000	65	355

Hydrodraw 768 ist ein mineralölbasierter Hochleistungsschmierstoff für Hydroforming der von der Firma DA Stuart Company vermarktet wird

Tego IL IM55 = 1H-Imidazolium, 1-Ethyl-4,5-dihydro-3-(2-Hydroxyethyl)-2-(8-Heptadecenyl)-, Ethylsulfat
CAS-Nr. 68039-12-3

Tego IL T16ES = Tetraalkylammoniumsulfat, CAS-Nr.68071-95-4

IL 3 = Dimethylditalgammamoniumacetat

[0058] In der zweiten Versuchsreihe wurde der Abstand der senkrechten Säule schrittweise so lange um je 0.5 mm vergrößert, bis das Rohr beim Umformprozess aufriss. Eine größere maximale Höhe des umgeformten T-Stücks (größerer Δ Abstand Z5) bedeutet eine bessere Schmierung während des Umformprozesses und entspricht somit einer höheren Schmierstoffqualität.

Tabelle 2:

Schmierstoff	Max.Druck [bar]	Δ Abstand Z5 [mm]
Tego IL IM55	990	2
Tego IL T16ES	990	2

(fortgesetzt)

Schmierstoff	Max.Druck [bar]	Δ Abstand Z5 [mm]
IL 3	990	3
IL 4	990	4
4:1 Mischung aus IL 4 und Tego IL IM55	990	4
Hydrodraw 768	990	1,5

5
10

Hydrodraw 768 ist ein Hochleistungsschmierstoff für Hydroforming der von der Firma DA Stuart Company vermarktet wird
 Tego IL IM55 = 1H-Imidazolium, 1-Ethyl-4,5-dihydro-3-(2-Hydroxyethyl)-2-(8-Heptadecenyl)-, Ethylsulfat
 CAS-Nr. 68039-12-3

15
15

Tego IL T16ES = Tetraalkylammoniumsulfat, 68071-95-4

IL 3 = Dimethyliditalgammoniumacetat

IL 4 = Hydroxyethylmethylmorpholiniummethylsulfonat

20
20
25

[0059] Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten signifikant bessere Schmierstoffe in Hydroforming-Prozessen sind als die bisher verwendeten technischen Lösungen. Die Versuche zeigen weiterhin, dass durch Mischung von verschiedenen ionischen Flüssigkeiten Schmierstoffe mit einstellbaren Viskositätswerten (Tego IL IM55 und IL4 ergeben einen Schmierstoff, dessen Viskosität zwischen der niedrigen Viskosität von Tego IL IM55 und der hohen Viskosität von IL4 liegt) hergestellt werden können, die vorteilhaft im Hydroforming-Prozess eingesetzt werden können.

- 25
30
35
40
45
50
- Patentansprüche**
1. Verwendung mindestens einer ionischen Flüssigkeit oder einer Mischung von ionischen Flüssigkeiten für spanlose Umformprozesse von metallischen Werkstücken.
 2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der spanlose Umformprozess eine Innenhochdruckumformung ist.
 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ionische Flüssigkeit oder die Mischung von ionischen Flüssigkeiten als Außenschmierung und/oder als Druckmedium und/oder als Thermalöl eingesetzt wird.
 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ionische Flüssigkeit oder die Mischung von ionischen Flüssigkeiten eine Schmelztemperatur unterhalb von 100°C und bevorzugt von unterhalb 50°C aufweist.
 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die als Außenschmierung in einem spanlosen Umformprozess verwendete ionische Flüssigkeit oder die Mischung von ionischen Flüssigkeiten einen Schmelzpunkt oberhalb der Raumtemperatur aufweist.
 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ionische Flüssigkeit oder die Mischung von ionischen Flüssigkeiten einen Flüssigkeitsbereich von -50°C bis 400°C, bevorzugt von -40°C bis 380°C und besonders bevorzugt von -30°C bis 350°C aufweist.
 7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ionische Flüssigkeit oder die Mischung von ionischen Flüssigkeiten eine Zersetzungstemperatur von größer 300°C aufweist.

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 16 0056

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
P, X	WO 2008/071396 A (UNIV FRIEDRICH ALEXANDER ER [DE]; SCHLUECKER EBERHARD [DE]) 19. Juni 2008 (2008-06-19) * das ganze Dokument * -----	1-4, 6, 7	INV. B21D26/02 B21D37/18 C10M105/00
Y	DE 10 2006 035239 B3 (BENTELER AUTOMOBILTECHNIK GMBH [DE]) 28. Juni 2007 (2007-06-28) * das ganze Dokument * -----	1-7	
Y	DE 10 2004 033021 A1 (IOLITEC IONIC LIQUID TECHNOLOG [DE]) 2. Februar 2006 (2006-02-02) * das ganze Dokument * -----	1-4, 6, 7	
Y	WO 2005/021484 A (KALB ROLAND [AT]; WESNER WOLFGANG [AT]; HERMANN ROBERT [AT]; KOTCHAN) 10. März 2005 (2005-03-10) * das ganze Dokument * -----	5	
Y	US 2007/135657 A1 (HOBBS STEVEN J [US] ET AL) 14. Juni 2007 (2007-06-14) * das ganze Dokument * -----	5	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
			B21D C10M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
4	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 26. November 2008	Prüfer Vinci, Vincenzo
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O :ichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

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

EP 08 16 0056

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-11-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008071396 A	19-06-2008	KEINE	
DE 102006035239 B3	28-06-2007	KEINE	
DE 102004033021 A1	02-02-2006	KEINE	
WO 2005021484 A	10-03-2005	EP 1658262 A2 US 2008251759 A1	24-05-2006 16-10-2008
US 2007135657 A1	14-06-2007	EP 1960345 A1 US 2008234517 A1 WO 2007070282 A1	27-08-2008 25-09-2008 21-06-2007

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10115696 A1 **[0006]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **F. KLOCKE ; W. KÖNIG.** Fertigungsverfahren 4. Umformtechnik: Umformen. Springer Verlag Berlin, August 2006 **[0003]**
- **K.R. SEDDON.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997, vol. 68, 351-356 **[0016]**
- Ionic Liquids in Synthesis. Wiley **[0050]**
- Green Industrial Applications of Ionic Liquids. *NATO Science Series. Li. Mathematics, Physics and Chemistry*, vol. 92 **[0050]**
- Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry. *Acs. Symposium Series*, 818 **[0050]**