

(19)



(11)

EP 2 105 490 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.09.2009 Patentblatt 2009/40

(51) Int Cl.:
C10M 169/04 (2006.01) **C10M 173/02** (2006.01)
 C10N 10/02 (2006.01) C10N 10/04 (2006.01)
 C10N 10/08 (2006.01) C10N 30/16 (2006.01)
 C10N 40/24 (2006.01) C10N 50/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09152110.4**

(22) Anmeldetag: **05.02.2009**

(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 MK MT NL NO PL
 PT RO SE SI SK TR**
 Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA RS

(72) Erfinder: **Graichen, Stefan**
63633 Birstein (DE)

(74) Vertreter: **Meyer-Dulheuer, Karl-Hermann**
Dr. Meyer- Dulheuer & Partner
Patentanwaltskanzlei
Mainzer-Landstrasse 69-71
60329 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: **29.03.2008 DE 102008016348**

(71) Anmelder: **Graichen, Stefan**
63633 Birstein (DE)

Bemerkungen:
 Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2)
 EPÜ.

(54) **Hochtemperaturschmiermittel, insbesondere mindestens einen Oxidationskatalysator enthaltendes Gesenkschmiermittel**

(57) Bei der Bearbeitung von Metallen werden Schmiermittel benötigt, die bei hohen Verarbeitungstemperaturen ein optimales Gleiten des Metalls zwischen den Verarbeitungswerkzeugen gewährleisten. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein graphalthaltiges Schmiermittel zur Verfügung zu stellen, welches trotz unverminderter Schmierwirkung den Verkockungseffekt im Werkzeug minimiert, das Werkzeug schützt und die Werkzeugstandzeiten wesentlich erhöht. Die vorliegende Erfindung betrifft ein Hochtemperatur-

schmiermittel, insbesondere Gesenkschmiermittel, auf Basis von in Wasser dispergiertem Grafit oder auf Basis von Grafit in Mineralöl, welches 0,01 bis 5 Gewichtsprozent (Gew.-%) mindestens eines Oxidationskatalysators, vorzugsweise einer Cer-Verbindung sowie TiO₂, MnO₂, Ferrocen, Eisentallat und/oder Fe(OH)_x, enthält sowie ein Verfahren zum Warmumformen von Metallen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Hochtemperaturschmiermittels.

EP 2 105 490 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Hochtemperaturschmiermittel, insbesondere Gesenkschmiermittel, auf Basis von in Wasser dispergiertem Grafit oder auf Basis von Grafit in Mineralöl, welches 0,01 bis 5 Gewichtsprozent (Gew.-%) mindestens eines Oxidationskatalysators, vorzugsweise einer Cer-Verbindung, enthält sowie ein Verfahren zum Warmumformen von Metallen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Hochtemperaturschmiermittels.

[0002] Bei der Bearbeitung von Metallen werden Schmiermittel benötigt, die bei hohen Verarbeitungstemperaturen ein optimales Gleiten des Metalls zwischen den Verarbeitungswerkzeugen gewährleisten. Dabei kann es insbesondere beim Verarbeiten von harten oder schwer verformbaren Metallen zu einem schnellen Verschleiß der Verarbeitungswerkzeuge kommen. Die Schmiermittel sollen den Reibungswiderstand zwischen Metall und Werkzeug herabsetzen, um die Abnutzung der Werkzeuge zu verringern. Die Schmiermittel müssen dabei hohen Temperaturen standhalten.

[0003] Schon seit längeren sind entsprechende Formulierungen auf der Basis von Grafit bekannt. Da Grafit selbst nur schlecht schmiert (0,2, im Hochvakuum 0,5), werden Zusätze wie Phosphate, Borate oder Halogenide von Na, K usw. vorgeschlagen. So wird in der deutschen Auslegeschrift 2 154 232 für einen Hochtemperaturschmierstoff für die Warmverformung von Metallen eine Mischung von Grafit und Alkaliphosphaten- bzw. -boraten beschrieben.

[0004] Um die Schmierung in einem weiten Bereich von circa 200°C (Gesenk) bis zu 1150 °C (Metallwerkstück, hier Eisen) zu gewährleisten, werden auch organische Komponenten wie Polymere oder Mineralöle verwendet.

[0005] Organische Zusätze sind nur bis maximal 600°C schmierwirksam, danach verbrennen oder verkoken sie, Salze oder Salzgemische sind erst ab Schmelzbeginn (meist über 300°C) wirksam.

[0006] Nachteilig beim Einsatz von organischen Zusätzen ist erstens der relativ eingeschränkte Temperaturbereich und zweitens die Gefahr des Verkokens. Diese Verkokungsrückstände können sich in der Form (Gravur) aufbauen und die Maßhaltigkeit des Werkstücks beeinflussen.

[0007] Durch die Erhöhung des anorganischen Anteils, wie Phosphate usw., kann zwar die Schmierung teilweise verbessert werden, doch besteht auch hier die Gefahr des Verbackens durch Rückstände.

[0008] Salze oder Salzgemische in Verbindung mit Grafit werden eingesetzt, da sie im Schmelzfluss zur Schmierung beitragen und zwischen den Grafitpartikeln bzw. Schichten die relativ starken Van-der-Waals-Kräfte reduzieren.

[0009] Die deutsche OS 2 108 738 beschreibt ein Hochtemperaturschmiermittel für die spanlose Metallumformung enthaltend ein Alkalisulfat, Borax, Kalium-

chlorid, Natriumacetattrihydrat und Grafit in Pulverform mit einer Teilchengröße, welche 10 µm nicht übersteigt. Weiterhin kann dieses Mittel zusätzlich Ammoniumsulfat und einen Stabilisator aus der Klasse der Polysaccharide und / oder Alkylzellulosen und / oder Alginate enthalten.

[0010] Auch die OS 2 048 537 beschreibt einen Hochtemperaturschmierstoff auf Phosphatbasis für die Warmverformung von Metallen in Form einer fest haftenden Schicht in Kombination mit einem Binder und einem Lösungsmittel, wobei dieser Schmierstoff aus einer Dispersion eines Gemisches oder einer Schmelze von Phosphaten mit Natrium und / oder Kalium und / oder Zink und / oder Aluminium und / oder Bor, ggf. unter Zusatz von Kalziumfluorid, Natriumfluorid, Zinksulfid, Grafit und / oder Natrium-Zink-Polyphosphat in einem hoch polymeren Binder und einem organischen Lösungsmittel besteht. Dieser Hochtemperaturschmierstoff kann beim Schmieden, Walzen, Pressen, Ziehen oder Stoßen verwendet werden.

[0011] Auch die Auslegeschrift 2 046 727 offenbart einen Hochtemperaturschmierstoff für die spanlose Metallumformung, bestehend aus einem Alkalisulfat, Borax, Kaliumchlorid, Natriumacetattrihydrat und Grafit in Pulverform mit einer Teilchengröße nicht größer als 10 µm, wobei ggf. weiterhin Ammoniumsulfat, eine Mischung aus Magnesiumhydroxid, Thiaziazolderivaten, Azoisobuttersäuredinitril und / oder Azodicarbonamid, ein Dispergiermittel aus der Klasse der sulfonierten, aliphatischen Polyester und / oder der sulfatierten Alkohole und / oder der Natriumalkylsulfonate sowie einen Stabilisator aus der Klasse der Polysaccharide und / oder Alkylzellulosen und / oder Alginate und Wasser enthalten kann.

[0012] Für die Bearbeitung von Metallen bei hohen Temperaturen haben sich insbesondere grafithaltige Schmiermittel, wie sie auch oben erwähnt wurden, durchgesetzt. Grafit ist besonders hitzebeständig und weist in Kombination mit Mineralölen und anorganischen Salzen besonders gute Schmiereigenschaften auf.

[0013] Ein Nachteil dieser grafithaltigen Schmiermittel besteht allerdings darin, dass es auf Grund des hohen Kohlenstoffanteils zu Aufkohlungen der Metalloberfläche des Werkstücks kommt. Das wiederum kann zu mangelhaften Endprodukten mit schlechten Weiterverarbeitungs- oder Materialeigenschaften führen. Viele der oben genannten Schmiermittel enthalten Borax, welches allerdings zu einem Verkleben von Werkzeug und Werkstück führen kann, so dass Beschädigungen der Werkzeuge auftreten oder die Maschinen zum Stillstand kommen. Weiterhin greifen boraxhaltige Schmiermittel nachteilig die Metalloberfläche von Werkzeug oder Werkstück an. Um das Problem der Verkokung des Werkzeuges zu umgehen, beschreibt die DE 197 40 109 A1 ein grafitfreies Schmiermittel, das keinen oder nur sehr wenig Kohlenstoff enthält.

[0014] Die EP 0164637 hingegen beschreibt einen Hochtemperaturschmierstoff für die spanlose Heißumformung von Metallen, enthaltend einen Festschmierstoff, insbesondere Grafit und ein in der Wärme rück-

standfrei sich zersetzendes organisches Produkt, bspw. Alkylenpolymere, ein Polyphosphat, eine Borverbindung, ein Alkalisilikat sowie ein organisches Stabilisierungsmittel.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist vorrangig nicht eine Verbesserung der Schmierwirkung, da diese nur noch durch einen sehr hohen technischen Aufwand Erfolge erzielt werden kann. So werden, beispielsweise mit der US 2005/0130851 A1 oder US 6 231 980 B1, für spezielle Anwendungen Mischungen mit so genannten Fullerenen bzw. Nanotubes vorgeschlagen. Diese "Hightech"-Schmiermittel sind aber für die Praxis aufgrund des hohen Preises nicht akzeptabel. Auch wurden schon Zusätze aus sehr feinen Carbiden und/oder Nitriden diskutiert. So ist zum Beispiel ein Schmiermittel bekannt, bestehend aus nanoskaligem Titanitrid, das in der Raumfahrt eingesetzt wird.

[0016] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht vielmehr darin, ein grafithaltiges Schmiermittel der oben genannten Art zur Verfügung zu stellen, welches trotz unverminderter Schmierwirkung den Verkokungseffekt im Werkzeug minimiert, das Werkzeug schützt und die Werkzeugstandzeiten wesentlich erhöht.

[0017] Diese Aufgabe wurde durch ein Hochtemperaturschmiermittel, insbesondere Gesenkschmiermittel, auf Basis von in Wasser dispergiertem Graphit, gelöst, welches

- 5 bis 40 Gew.-% Graphit,
- 0,1 bis 5 Gew.-% Tensid als Netzmittel,
- 0,1 bis 0,5 Gew.-% Bakterizid und/oder Fungizid,
- 0,5 bis 20 Gew.-% Salze und
- 29,5 bis 94,29 Gew.-% Trägermedium und Hilfsstoffe enthält, wobei das Hochtemperaturschmiermittel weiterhin 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Oxidationskatalysators, vorzugsweise einer Cer-Verbindung, gelöst, enthält.

[0018] Weiterhin wurde die Aufgabe durch ein Hochtemperaturschmiermittel, insbesondere Gesenkschmiermittel, auf Basis von Graphit in Mineralöl, gelöst, welches

- 5 bis 40 Gew.-% Graphit,
- 0,5 bis 20 Gew.-% Salze und
- 35 bis 94,49 Gew.-% Trägermedium und Hilfsstoffe enthält, wobei das Hochtemperaturschmiermittel weiterhin 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Oxidationskatalysators, vorzugsweise einer Cer-Verbindung, enthält.

[0019] Es handelt sich hier um ein neuartiges Schmiermittel wie es zum Beispiel bei der Warmumformung von Metallen eingesetzt wird.

[0020] Bei einer bevorzugten Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Hochtemperaturschmiermittels sind Cer-Verbindung/en aus der Gruppe der

- anorganischen Cer-Verbindungen, vorzugsweise Cer(III)-oxid Ce_2O_3 , Cer(IV)-oxid CeO_2 , Cer(III)-chlorid CeCl_3 , Cer(IV)-sulfat $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, Cer(III)-nitrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Cer(III)-fluorid CeF_3 , Cer(III)-oxalat $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ und/oder Cer(IV)-ammoniumnitrat $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$; und/oder
- der organischen Cer-III- oder Cer-IV-Verbindungen, vorzugsweise der Cer-Alkoholate als Ethylate, n-Propylate, iso-Propylate, n-Butylate oder tert.-Butylate und/oder der Cer-Carboxylate der Essigsäure, Propionsäure, Butansäure, Hexansäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Octansäure, 2-Ethyl-Hexansäure, Valeriansäure, Caprinsäure, Naphtensäure und/oder Laurinsäure, enthalten.

[0021] Gemäß einer vorteilhaften Weiterentwicklung enthält das Hochtemperaturschmiermittel als zusätzliche Oxidationskatalysatoren TiO_2 , MnO_2 und/oder $\text{Fe}(\text{OH})_x$. Dabei konnte nun gefunden werden, dass Zusätze wie TiO_2 , MnO_2 , Ferrocen (Di(cyclopentadienyl)eisen), Eisenverbindungen mit einem komplexen Salz einer organischen Säure (beispielsweise Eisentallat) und/oder $\text{Fe}(\text{OH})_x$ o.ä. bei der Anwendung zum Teil zu den entsprechenden Carbiden oder Carbiden/Nitriden umgewandelt werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn diese Katalysatoren als Oxide vorliegen. Da diese Hartmetallpartikel sich an Ort und Stelle bilden, kann auf den Einsatz von teuren Hartmetallpartikeln verzichtet werden. Bei den hohen Temperaturen, wie sie zum Beispiel beim Gesenkschmieden auftreten, entstehen so die entsprechenden Hartmetalle. Diese feinen Partikel, die idealerweise nanoskalig sind, lagern sich in die Mikrorisse in den Werkzeugen ein und härten diese. In der Praxis konnten Werkzeugstandzeiten bis zu 25 % erhöht werden. Als besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn der Mischung Oxidationskatalysatoren zugesetzt werden. Sie erleichtern einerseits die Umwandlung in die oben genannten Carbide bzw. Carbide/Nitride, andererseits wird die Oxidation des Grafit beschleunigt, was zur Gasschmierung beiträgt.

[0022] In der Vergangenheit konnten zwar immer wieder Schmiermittel mit einer guten Schmiereigenschaft hergestellt werden, doch haben sich gerade beim Gesenkschmieden immer wieder Schmiermittelrückstände in den Werkzeugen (Gesenken) angesammelt (aufgebaut). Durch den Zusatz von Cer-Verbindungen, ggf. in Verbindung mit zusätzlichen Oxidationskatalysatoren TiO_2 , MnO_2 und/oder $\text{Fe}(\text{OH})_x$, wird der Grafit oxidiert und die Gesenke bleiben sauber. Besonders vorteilhaft ist es beispielsweise, wenn Cer-Verbindungen mit Eisen kombiniert werden oder auch die Kombination Cer -Fe -Ti.

[0023] Da herkömmliche Gesenkschmiermittel zum Teil Phosphate o.ä. Salze (siehe oben) enthalten, bieten sich Mischungen aus Ammonium- und AlkaliPhosphaten (Borate) an oder andere Stickstoff-Basen als zusätzlich enthaltene Salze an. Vorzugsweise sind ein Alkaliphos-

phat, -sulfat, -borat, -halogenid, -nitrat, -chlorat und/oder -perchlorat enthalten. Diese Salze wandeln sich während des Schmiervorganges, bei dem die Temperatur meist von circa 200°C bis auf über 1000 °C ansteigt, unter Abgabe von Stickstoff in Pyrophosphate um, was sich positiv auf den Schmelzfluss auswirkt. Der Stickstoff wird beispielsweise mit TiO₂ zu TiN/TiC umgesetzt.

[0024] Als Netzmittel wird in dem erfindungsgemäßen Hochtemperaturschmiermittel vorzugsweise Naphthalinsulfonat oder Ligninsulfonat verwendet.

[0025] Bei einem erfindungsgemäßen Hochtemperaturschmiermittel auf Basis von in Wasser dispergiertem Graphit ist das Trägermedium Wasser und die Hilfsstoffe sind vorzugsweise Alginat, Polyacrylate, Stabilisatoren der Suspension und/oder Stickstoffverbindungen.

[0026] Bei einem erfindungsgemäßen Hochtemperaturschmiermittel auf Basis von Graphit in Mineralöl ist das Trägermedium ein Mineralöl und die Hilfsstoffe sind vorzugsweise Stickstoffverbindungen, beispielsweise Harnstoff.

[0027] Im Sinne dieser Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zum Warmumformen von Metallen, wobei eine Gesenkform vor dem Umformen eines Werkstücks mit einem Hochtemperaturschmiermittel auf Basis von in Wasser dispergiertem Graphit oder auf Basis von Graphit in Mineralöl eingesprüht oder eingepinselt wird, wobei Verkokungsrückstände in der Form, vorzugsweise durch deren Regeneration, vermieden werden, indem dem Hochtemperaturschmiermittel 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Oxidationskatalysators, vorzugsweise einer Cer-Verbindung, zugesetzt wird.

[0028] Es konnte dabei gefunden werden, dass Oxidationsmittel, die erst bei höherer Temperatur wirksam werden, Verkokungsrückstände reduzieren. Die Oxidationsmittel dürfen sich nicht schnell zersetzen, sodass sie am Endpunkt der Umformung noch wirksam sind. Besonders vorteilhaft hat sich gezeigt, wenn so genannte Oxidationskatalysatoren zugesetzt werden. Oxidationskatalysatoren, wie organische Cer-Verbindungen, werden zum Beispiel in Motorenölen für Schiffsdiesel verwendet (Reduzierung der Ölkohle).

[0029] Erfindungsgemäß hat sich gezeigt, dass ein herkömmliches Schmiermittel auf der Basis von Grafit und anorganischen Salzen durch Zusätze von Titandioxid oder auch Eisenhydroxid in Verbindung mit Cer-Verbindungen nicht nur eine sehr gute Schmierung, sondern vor allem eine wesentlich verbesserte Werkzeugstandzeit zeigt. Außerdem bleiben die Formen (Gesenke bzw. Gravuren) sauberer. Die Erhöhung der Werkzeugstandzeit ist (vermutlich) darauf zurückzuführen, dass bei der hohen Temperatur, wie sie zum Beispiel beim Gesenkschmieden auftritt, eine Umwandlung von Titandioxid in Titanicarbide, auch ggf. in Titanitrid, stattfindet, welches in die Werkzeugoberfläche eindringt und sie härtet.

Beispiele:

[0030] Ein verbessertes Hochtemperaturschmiermit-

tel auf Basis von in Wasser dispergiertem Graphit kann wie folgt zusammengesetzt sein:

- 5 bis 40 % Grafit
- 0,1 bis 5 % Netzmittel
- 0,1 bis 0,5 % Bakterizid/Fungizid
- 0,5 bis 20 % "Salze" (Alkali- Phosphate, -Sulfate, -Borate oder - Halogenide, auch ggf Nitrate, Chlorate oder Perchlorate)
- 0,01 bis 5 % Oxidationskatalysator (Cer-, Ti-, Fe-, Mn-Verbindungen)
- Rest Trägermedium und Hilfsstoffe

1.) Ein herkömmliches Schmiermittel auf der Basis von in Wasser dispergiertem Grafit wurde mit 0,1 % Cersulfat versetzt und beim Schmieden von Achszapfen 1: 10 mit Leitungswasser verdünnt bei der Sprühschmierung eingesetzt. Es konnte eine durchschnittliche Erhöhung der Werkzeugstandzeit von 16 % erzielt werden.

2.) Das gleiche Schmiermittel wie unter 1), jedoch mit 1 % Titandioxid, ergab eine Erhöhung der Werkzeugstandzeit von 13 %.

3.) Ein Schmiermittel, wie unter 1.), mit 0,1 % Cersulfat und 1% Titandioxid ergab eine Verbesserung der Werkzeugstandzeit von 25 %.

4.) Ein Schmiermittel auf Basis Grafit in Mineralöl mit 0,1 % Cer - Octoat ergab eine Standzeiterhöhung von 12%, mit zusätzlich 1 % Fe -Tallat, wurden durchschnittlich 18 % Werkzeugstandzeit-Erhöhung erzielt (Hammer-schmieden).

[0031] Es hat sich gezeigt, dass Fe- und Mn-Oxidationskatalysatoren in wässrigen Formulierungen, die Phosphate oder Borate enthalten, nicht so wirksam sind (Fe/Mn -Phosphate bzw. Borate), dafür umso besser TiO₂.

Patentansprüche

1. Hochtemperaturschmiermittel, insbesondere Gesenkschmiermittel, auf Basis von in Wasser dispergiertem Graphit, enthaltend
 - 5 bis 40 Gew.-% Graphit,
 - 0,1 bis 5 Gew.-% Tensid als Netzmittel,
 - 0,1 bis 0,5 Gew.-% Bakterizid und/oder Fungizid,
 - 0,5 bis 20 Gew.-% Salze und
 - 29,5 bis 94,29 Gew.-% Trägermedium und Hilfsstoffe,

dadurch gekennzeichnet, dass das Hochtempe-

- raturschmiermittel weiterhin 0,01 bis 5 Gew.-% einer anorganischen Cer-Verbindung und/oder einer organischen Cer-III- oder Cer-IV-Verbindung als Oxidationskatalysator enthält und als zusätzlicher Oxidationskatalysator TiO_2 , MnO_2 , Ferrocen, Eisentalat und/oder $\text{Fe}(\text{OH})_x$ enthalten ist/sind.
2. Hochtemperaturschmiermittel, insbesondere Gesenkschmiermittel, auf Basis von Graphit in Mineralöl, enthaltend
- 5 bis 40 Gew.-% Graphit,
 - 0,5 bis 20 Gew.-% Salze und
 - 35 bis 94,49 Gew.-% Trägermedium und Hilfsstoffe,
- dadurch gekennzeichnet, dass** das Hochtemperaturschmiermittel weiterhin 0,01 bis 5 Gew.-% einer anorganischen Cer-Verbindung und/oder einer organischen Cer-III- oder Cer-IV-Verbindung als Oxidationskatalysator enthält und als zusätzlicher Oxidationskatalysator TiO_2 , MnO_2 , Ferrocen, Eisentalat und/oder $\text{Fe}(\text{OH})_x$ enthalten ist/sind.
3. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anorganischen Cer-Verbindungen Cer(III)-oxid Ce_2O_3 , Cer(IV)-oxid CeO_2 , Cer(III)-chlorid CeCl_3 , Cer(IV)-sulfat $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, Cer(III)-nitrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Cer(III)-fluorid CeF_3 , Cer(III)-oxalat $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ und/oder Cer(IV)-ammoniumnitrat $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ist/sind.
4. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organischen Cer-III- oder Cer-IV-Verbindungen Cer-Alkoholate als Ethylate, n-Propylate, iso-Propylate, n-Butylate oder tert.-Butylate und/oder der Cer-Carboxylate der Essigsäure, Propionsäure, Butansäure, Hexansäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Octansäure, 2-Ethyl-Hexansäure, Valeriansäure, Caprinsäure, Naphthensäure und/oder Laurinsäure ist/sind.
5. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Netzmittel Naphthalinsulfonat oder Ligninsulfonat ist.
6. Hochtemperaturschmiermittel nach den Ansprüchen 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz ein Alkaliphosphat, -sulfat, -borat, -halogenid, -nitrat, -chlorat und/oder -perchlorat ist.
7. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermedium Wasser ist und die Hilfsstoffe, vorzugsweise Alginate, Polyacrylate, Stabilisatoren der Suspension und/oder Stickstoffverbindungen sind.
8. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermedium ein Mineralöl ist und die Hilfsstoffe Stickstoffverbindungen sind.
9. Verfahren zum Warmumformen von Metallen, wobei eine Gesenkform vor dem Umformen eines Werkstücks mit einem Hochtemperaturschmiermittel auf Basis von in Wasser dispergiertem Graphit oder auf Basis von Graphit in Mineralöl eingesprüht oder eingepinselt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verkokungsrückstände vermieden werden, indem dem Hochtemperaturschmiermittel 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Oxidationskatalysators zugeetzt wird, wobei der Oxidationskatalysator eine anorganische Cer-Verbindung und/oder eine organische Cer-III- oder Cer-IV-Verbindung ist und als zusätzlicher Oxidationskatalysator TiO_2 , MnO_2 , Ferrocen, Eisentalat und/oder $\text{Fe}(\text{OH})_x$ enthalten ist/sind.

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

1. Hochtemperaturschmiermittel, insbesondere Gesenkschmiermittel, auf Basis von in Wasser dispergiertem Graphit, enthaltend

- 5 bis 40 Gew.-% Graphit,
- 0,1 bis 5 Gew.-% Tensid als Netzmittel,
- 0,1 bis 0,5 Gew.-% Bakterizid und/oder Fungizid,
- 0,5 bis 20 Gew.-% Salze und
- 29,5 bis 94,29 Gew.-% Wasser als Trägermedium und Hilfsstoffe,

dadurch gekennzeichnet, dass das Hochtemperaturschmiermittel weiterhin 0,01 bis 5 Gew.-% einer anorganischen Cer-Verbindung und/oder einer organischen Cer-III- oder Cer-IV-Verbindung als Oxidationskatalysator enthält und als Oxidationsmittel TiO_2 , MnO_2 , Ferrocen, Eisentalat und/oder $\text{Fe}(\text{OH})_x$ enthalten ist/sind.

2. Hochtemperaturschmiermittel, insbesondere Gesenkschmiermittel, auf Basis von Graphit in Mineralöl, enthaltend

- 5 bis 40 Gew.-% Graphit,
- 0,5 bis 20 Gew.-% Salze und
- 35 bis 94,49 Gew.-% Mineralöl als Trägermedium und Hilfsstoffe,

dadurch gekennzeichnet, dass das Hochtemperaturschmiermittel weiterhin 0,01 bis 5 Gew.-% einer anorganischen Cer-Verbindung und/oder einer organischen Cer-III- oder Cer-IV-Verbindung als Oxidationskatalysator enthält und als Oxidationsmittel

TiO₂, MnO₂, Ferrocen, Eisentallat und/oder Fe(OH)_x enthalten ist/sind.

3. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anorganischen Cer-Verbindungen Cer(III)-oxid Ce₂O₃, Cer(IV)-oxid CeO₂, Cer(III)-chlorid CeCl₃, Cer(IV)-sulfat Ce(SO₄)₂, Cer(III)-nitrat Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O, Cer(III)-fluorid CeF₃, und/oder Cer(IV)-ammoniumnitrat (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ ist/sind. 5
10
4. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organischen Cer-III- oder Cer-IV-Verbindungen Cer-Alkoholate als Ethylate, n-Propylate, iso-Propylate, n-Butylate oder tert.-Butylate und/oder der Cer-Carboxylate der Essigsäure, Propionsäure, Butansäure, Hexansäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Octansäure, 2-Ethyl-Hexansäure, Valeriansäure, Caprinsäure, Naphtensäure und/oder Laurinsäure ist/sind. 15
20
5. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Netzmittel Naphthalinsulfonat oder Ligninsulfonat ist. 25
6. Hochtemperaturschmiermittel nach den Ansprüchen 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz ein Alkaliphosphat, -sulfat, -borat, -halogenid, -nitrat, -chlorat und/oder -perchlorat ist. 30
7. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hilfsstoffe Alginate, Polyacrylate, Stabilisatoren der Suspension und/oder Stickstoffverbindungen sind. 35
8. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hilfsstoffe Stickstoffverbindungen sind. 40
9. Verfahren zum Warmumformen von Metallen, wobei eine Gesenkform vor dem Umformen eines Werkstücks mit einem Hochtemperaturschmiermittel auf Basis von in Wasser dispergiertem Graphit oder auf Basis von Graphit in Mineralöl eingesprüht oder eingepinselt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verkokungsrückstände vermieden werden, indem dem Hochtemperaturschmiermittel 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Oxidationskatalysators zugesetzt wird, wobei der Oxidationskatalysator eine anorganische Cer-Verbindung und/oder eine organische Cer-III- oder Cer-IV-Verbindung ist und als Oxidationsmittel TiO₂, MnO₂, Ferrocen, Eisentallat und/oder Fe(OH)_x enthalten ist/sind. 45
50
55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 09 15 2110

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 103 26 815 A1 (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH [DE]) 30. Dezember 2004 (2004-12-30) * Ansprüche 1,3,5,8,9,14,15 * * Seite 8, Absätze 59,60,66 * * Seite 2, Absatz 5 * * Seite 7, Absatz 47 *	1-9	INV. C10M169/04 C10M173/02 ADD. C10N10/02 C10N10/04 C10N10/08 C10N30/16 C10N40/24 C10N50/02
A	DE 30 01 102 A1 (GRAICHEN STEFAN) 30. Juli 1981 (1981-07-30) * Ansprüche 1,2,4,6 *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 29. Mai 2009	Prüfer Greß, Tobias
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

3
EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 09 15 2110

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.

29-05-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10326815 A1	30-12-2004	AT 352593 T	15-02-2007
		CN 1806020 A	19-07-2006
		EP 1633822 A2	15-03-2006
		WO 2004110671 A2	23-12-2004
		ES 2279385 T3	16-08-2007
		JP 2007526834 T	20-09-2007
		KR 20060061298 A	07-06-2006
		US 2006159909 A1	20-07-2006

DE 3001102 A1	30-07-1981	KEINE	

EPO FORM P0481

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

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 2154232 [0003]
- DE OS2108738 A [0009]
- DE 19740109 A1 [0013]
- EP 0164637 A [0014]
- US 20050130851 A1 [0015]
- US 6231980 B1 [0015]