

(19)



(11)

EP 3 705 556 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.09.2020 Patentblatt 2020/37

(51) Int Cl.:
C10M 113/10 (2006.01) C10M 113/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20160069.9**

(22) Anmeldetag: **28.02.2020**

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

(71) Anmelder: **Saarstahl Aktiengesellschaft**
66333 Völklingen (DE)

(72) Erfinder: **FRANK, Patrick**
66798 Wallerfangen (DE)

(74) Vertreter: **Patentanwälte Bernhardt / Wolff**
Partnerschaft mbB
Europaallee 17
66113 Saarbrücken (DE)

(30) Priorität: **04.03.2019 DE 102019105336**

(54) **SCHMIERSTOFF ZUR METALLUMFORMUNG, INSBESONDERE ZUR UMFORMUNG VON STAHL, UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES UMFORMSCHMIERSTOFFS**

(57) Die Erfindung betrifft einen Umformschmierstoff für Eisenwerkstoffe, insbesondere zur Umformung von Stahl. Erfindungsgemäß enthält der Umformschmierstoff zumindest ein Mineral, das eine Schichtstruktur aufweist, und ein Mittel zur Modifizierung der Schichtstruktur. Zweckmäßigerweise ist das Mineral mittels des Modifizierungsmittels gequollen, delaminiert oder/und exfoliiert. Das Modifizierungsmittel ist oder enthält vorzugsweise ein Tensid, das vorzugsweise eine Seife und/oder ein Amin aufweist. In einer Ausgestaltung der Erfindung ist das Tensid eine wasserlösliche Seife, vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalisalz einer Fettsäure, welche bevorzugt eine Kettenlänge von zumindest zehn Kohlenstoffatomen aufweist. Das Mineral ist zweckmäßigerweise ein Schichtsilikat, vorzugsweise Kaolin oder ein Mineral der Glimmergruppe.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung des Umformschmierstoffs und einen mit dem Umformschmierstoff belegten Formkörper.

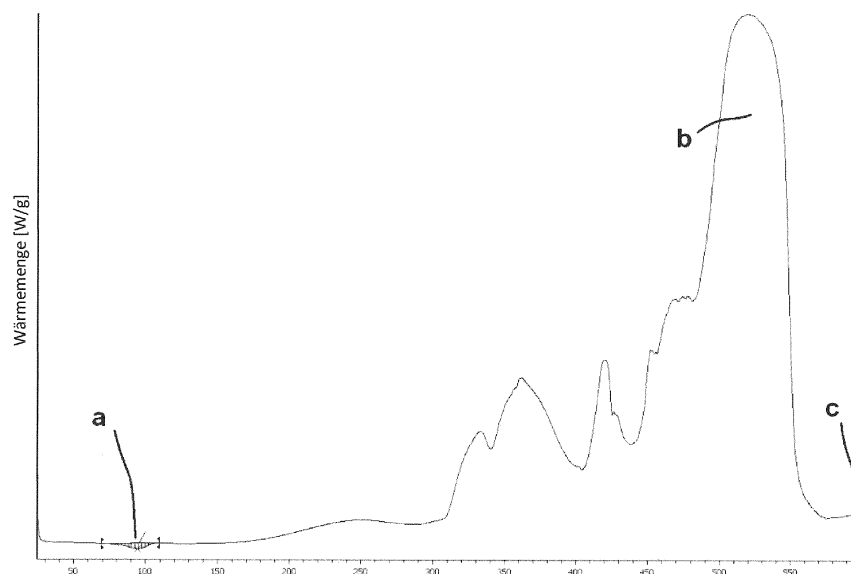


Fig. 3

EP 3 705 556 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Schmierstoff zur Metallumformung, insbesondere zur Umformung von Stahl. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung des Umformschmierstoffs und einen mit dem Umformschmierstoff belegten Körper aus Metall.

[0002] Bei der Umformung von Eisenwerkstoffen werden abhängig von der Umformtemperatur unterschiedliche durch Benutzung bekannte Umformschmierstoffe verwendet. Unterschieden wird zwischen Kaltumformung, bei der die umzuformenden Werkstücke üblicherweise bei Raumtemperatur in das Umformwerkzeug eingesetzt werden, Halbwarmumformung, bei der die Werkstücke vor der Umformung auf ca. 600 - 900 °C vorgewärmt werden, und Warmumformung unter Vorwärmung der Werkstücke auf ca. 900 - 1200 °C.

Seit einigen Jahren wird darüber hinaus eine Lau-Warmumformung diskutiert, bei welcher die Werkstücke vor der Umformung auf etwa 200 - 500 °C vorgewärmt werden, wobei während der Fertigung Bauteiltemperaturen von mehr als 500 °C auftreten können.

[0003] Bei der Kaltumformung können sich die Werkstücke auf Temperaturen > 400 °C aufheizen. In vielen Fällen ist eine solche Aufheizung wünschenswert, da sich bei höheren Temperaturen die Festigkeit der umzuformenden Formkörper reduzieren lässt. Problematisch ist allerdings, dass die bisher bekannten Schmierstoffe, beispielsweise Seifen oder Wachse, bei den höheren Temperaturen ihre für die Umformung benötigten Eigenschaften verlieren. So bricht die Tragfähigkeit abrupt ein, wenn beim Umformen Temperaturen erreicht werden, die im Bereich des Schmelzpunktes des Umformschmierstoffs liegen.

[0004] Bei der Halbwarmumformung und der Warmumformung wird normalerweise mit Graphit-, Molybdänsulfid- oder Metallpulverschmierstoffen gearbeitet.

[0005] Für die genannte Lau-Warmumformung existieren derzeit keine brauchbaren Umformschmierstoffe. Die für die Kaltumformung gebräuchlichen Schmierstoffe eignen sich aufgrund ihrer geringen thermischen Beständigkeit nicht. Notgedrungen werden deshalb die Schmierstoffe verwendet, die bereits für die Warm- bzw. die Halb-Warmumformung eingesetzt werden. Diese Schmierstoffe werden für die Temperaturbereiche unter 600 °C allerdings nur selten eingesetzt, weil es bei der Verarbeitung in Pressen zu unerwünschter Anhaftung am Werkzeug und zu Korrosion kommt. Darüber hinaus verschmutzen Molybdänsulfid und Graphit das gesamte Arbeitsumfeld und sind vergleichsweise teuer.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen für die Kaltumformung geeigneten Umformschmierstoff zu schaffen, der sich bei höheren Temperaturen einsetzen lässt als die bekannten Umformschmierstoffe.

[0007] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass der Umformschmierstoff zumindest ein Mineral, das eine Schichtstruktur aufweist, und ein Mittel zur Modifizierung der Schichtstruktur enthält.

[0008] Durch die Modifizierung, insbesondere durch Quellung, Delaminierung und/oder Exfolierung, der Schichtstruktur wird es möglich, in dem Mineral eine vergleichsweise große Anzahl einzelner, gegeneinander verschiebbarer Schichtlagen zu erzeugen und den Umformschmierstoff dadurch mit einem außergewöhnlich guten Gleitvermögen zu versehen. Aufgrund der Temperaturbeständigkeit und Druckstabilität des Minerals ist der Umformschmierstoff darüber hinaus auch bei Temperaturen > 400 °C stabil, weist dort gute Reibwerte auf und lässt sich deshalb sowohl zur Kaltals auch zur Lau-Warmumformung nutzen.

[0009] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 und 2 schematisch den Aufbau eines Schichtsilikats,

Fig. 3 das Ergebnis einer DSC-Messung des Umformschmierstoffs,

Fig. 4 chemisch den Aufbau des Umformschmierstoffs,

Fig. 5 schematisch die Anordnung des erfindungsgemäßen Umformschmierstoffs auf einer Oberfläche eines metallischen Werkstücks, und

Fig. 6 das Umformverhalten des Umformschmierstoffs und von Vergleichsstoffen.

[0010] In einer Ausgestaltung der Erfindung ist das Mineral ein Schichtsilikat, vorzugsweise Kaolin oder ein Mineral der Glimmergruppe. Als besonders gut geeignet haben sich die Schichtsilikate der Smektit-Gruppe, der Pyrophyllit-, der Vermiculit- und der Glimmergruppe erwiesen. Schichtsilikate werden auch als Blattsilikate oder als Phyllosilikate bezeichnet.

Mikroskopisch betrachtet sind die Minerale, insbesondere die Schichtsilikate, Partikel, die aus einer viellagigen Anordnung (Stapel) einzelner Mineralplättchen und/oder-schichten, insbesondere Silikatplättchen und/oder-schichten, aufgebaut sind. Diese einzelnen Mineralplättchen und/oder -schichten sind, wie Fig. 1 zeigt, jeweils durch ionische Wechselwirkungen miteinander verbunden.

Zwischen den Mineralplättchen sind Ionen angeordnet, die sich durch eine geeignete chemische Behandlung austauschen lassen. Durch den Austausch der Ionen, der als Interkalation bezeichnet wird, können die Abstände der Mineralplättchen voneinander vergrößert werden ("Quellen") oder/und, wie in Fig. 2 dargestellt ist, einzelne Mineralplättchen vollständig abgelöst und neu angeordnet werden. Das Ablösen der Mineralplättchen wird als Delaminieren bezeichnet.

Exfolieren ist, wenn, vorzugsweise zumindest in einem Anteil > 30 %, besonders bevorzugt 50 %, Stapel der Mineralplättchen delaminiert worden sind.

[0011] Das Mineral, insbesondere das Schichtsilikat, ist zweckmäßigerweise synthetisch erzeugt oder aus natürlichen Vorkommen gewonnen worden. Vorteilhaft kann es aus natürlich vorkommenden Verwitterungsprodukten gebildet sein, die sich beispielsweise als Bestandteile verschiedener Tonmineralien finden. Die mittlere Teilchengröße des Minerals beträgt zweckmäßigerweise 0 - 30 µm, vorzugsweise bei einer mittleren Teilchengröße < 15 µm. Als besonders bevorzugt vorteilhaft zur Bildung des Umformschmierstoffs haben sich Teilchengrößen zwischen 0,1 µm und 5 µm erwiesen.

[0012] In einer Ausführungsform der Erfindung sind die genannten Schichtsilikate Verbindungen der Oxide, der Hydroxide oder/und der Hydrate des Aluminiums oder/und des Magnesiums mit Kieselsäure, wobei sich Aluminium und Magnesium in diesen Verbindungen ganz oder teilweise gegenseitig ersetzen können.

Solche Schichtsilikate können mit folgender Grundformel beschrieben werden:



Beispiele von Schichtsilikaten, die sich besonders gut zur Herstellung des Umformschmierstoffs eignen, sind:

Kaolinit	$\text{Al}_4[(\text{OH})_8 \text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$(2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$
Pyrophyllit	$\text{Al}_2[(\text{OH})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$(2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$
Talk	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$(3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$

[0013] In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist oder enthält das Modifizierungsmittel ein Tensid, das vorzugsweise eine Seife und/oder ein Amin aufweist. Das Tensid ist zweckmäßigerweise eine wasserlösliche Seife, vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalisalz einer Fettsäure, welche vorzugsweise eine Kettenlänge von zumindest zehn Kohlenstoffatomen aufweist. Durch die Modifizierung, insbesondere durch die Quellung, die Delaminierung und/oder die Exfolierung wird erreicht, dass die Schichten des Minerals mit Fettsäuren oder anderen langkettigen Carbonsäuren ($\geq \text{C}_{10}$) belegt werden.

Gut geeignet und kostengünstig sind beispielsweise Salze der Palmitinsäure (Hexadecansäure, C16), oder der Stearinsäure (Octadecansäure, C18).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Seifen zumindest teilweise Seifen zweiwertiger Metalle. Geeignet sind beispielsweise Seifen von Magnesium, Calcium, oder/und Zink. Der Umformschmierstoff könnte auch Seifen anderer zweiwertiger Metallionen wie Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} aufweisen.

[0014] In einer Ausgestaltung der Erfindung weist der Umformschmierstoff eine Metallseife, vorzugsweise Calcium- oder/und Magnesiumstearat, sowie zumindest ein Stearat des Monoethanolamins, des Triethanolamins, des Isopropanolamins oder/und des Isobutanolamins (2-Amino-2-methyl-1-propanol) auf. In der Beschichtung verbleibende, nicht umgesetzte, insbesondere nicht verbrückte, Stearatreste können bei einer anschließenden Trocknung (> 100 °C) mit gegebenenfalls noch vorhandenen Aminresten unter Bildung von Amiden reagieren. Die Amide weisen höhere Schmelzpunkte auf als die ursprünglich vorhandenen, nicht umgesetzten Stearatkomponenten.

Die Metallseife wirkt neben der Stabilisierung der exfolierten Mineralplättchen ferner als Gleitmittel, dessen Gleitfunktion insbesondere durch die Fett- bzw. die Carbonsäureanteile verursacht wird.

[0015] Es hat sich überraschend gezeigt, dass bereits mit einem vergleichsweise geringen Metallseifengehalt von < 20 Gew.-%, vorzugsweise < 15 Gew.-%, ausreichend gute Reibewerte erreicht werden. Darüber hinaus lassen sich in dem Umformschmierstoff, vermutlich aufgrund des exfolierten Schichtsilikats, überraschenderweise die stofftypischen Schmelzpunkte der Metallseifen auch bei höheren Gehalten nicht beobachten. Beispielsweise zeigt wie unten näher anhand der in Fig. 3 dargestellten DSC-Messung gezeigt ist, ein Film aus dem Umformschmierstoff mit einem Gehalt von 30 % Calciumstearat den stofftypischen Schmelzpunkt für Calciumstearat von etwa 160 °C nicht mehr. Daraus kann geschlossen werden, dass das enthaltene Calciumstearat vollständig oder zumindest weitestgehend durch die exfolierten Silikatbestandteile adsorbiert wird bzw. in verbrückender Form vorliegt. Schematisch ist eine entsprechende chemische Anordnung in Fig. 4 gezeigt.

In einer Ausgestaltung der Erfindung beträgt der Gehalt an Metallseife 10 - 35 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 25 Gew.-%.

[0016] In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst der Umformschmierstoff zumindest einen polymeren Filmbildner, der vorzugsweise als Lösung oder als Dispersion vorliegt. Der Filmbildner dient neben seiner Wirkung als Schmierstoff dazu, dem Umformschmierstoff derartige chemische und/oder physikalische Eigenschaften zu geben, dass er unter Bildung einer Beschichtung auf dem Metall einen Film bildet. Erreicht wird dies u.a. dadurch, dass sich an der Phasen-

grenze zu dem Metall chemische Bindungen ausbilden. Der Filmbildner ist zweckmäßigerweise durch zumindest ein wasserlösliches und/oder dispergierbares und aus den Monomeren der Vinylgruppe ableitbares Polymer gebildet, insbesondere durch zumindest ein Polymer oder Copolymer zumindest eines Ethylens, eines Vinylalkohols, eines Styrols oder/und einer Acrylsäure in Form der freien Säure, ihrer Alkyl- oder ihrer Alkylenester. Der Filmbildner liegt vorzugsweise als Mikrodispersion vor. Er eignet sich besonders gut zur Anbindung des Umformschmierstoffs an eine, vorzugsweise phosphatierte, Stahloberfläche.

[0017] Zweckmäßigerweise enthält die Polymerdispersion ein Polyethylen-Acryl-Copolymer und/oder zur Erhöhung der Härte des Umformschmierstoffs bei Anordnung auf dem Eisenwerkstoff, insbesondere dem Stahl, ein Acrylat. Das Acrylat kann in unveresterter, in teilweise oder auch in vollständig veresterter Form z.B. als Methyl-Ethyl-, Propyl- und/oder (iso-)Butyl-Ester, vorliegen.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, das Polyethylen-Acryl-Copolymer als Mischung mit einer Acrylatdispersion vorzusehen, da es dadurch zu einer zusätzlichen Wechselwirkung und dadurch Stabilisierung mit gequollenen, delaminierten und/ oder exfolierten Mineralplättchen kommt.

Darüber hinaus lassen sich durch das Acrylat die Haftung und die Härte einer durch den Umformschmierstoff auf dem Eisenwerkstoff gebildeten Schicht bei niedriger Temperatur ("Anfangshärte") beeinflussen. Das Gleiche gilt für die Härte bzw. die Zähigkeit des Umformschmierstoffs bei höherer Temperatur ("Endhärte").

Eine hohe Anfangshärte lässt beispielsweise sich durch Zugabe eines Styrol-Acryl-Copolymers erreichen. Eine hohe Endhärte bzw. -zähigkeit kann beispielsweise durch Zugabe eines Acryl-Butadien-Copolymers erreicht werden, welches bei höheren Temperaturen zu räumlicher Vernetzung neigt. Eine ähnliche Wirkung können mit anderen vernetzbaren Acrylderivaten oder Copolymeren erzielt werden, die bspw. eine Propylen-, Butylen-, Iso-Butylen-Komponenten aufweisen.

[0018] Der Filmbildner, der vorzugsweise Carboxylgruppen trägt, kann in ionogener oder/ und in nicht-ionogener Form vorliegen. Er lässt sich mittels Alkali-Hydroxid oder/und zumindest einem Amin einstellen.

In einer Ausführungsform der Erfindung weisen die ionogenen Filmbildner als Gegenion Ammoniak oder/und ein, vorzugsweise flüchtiges, Amin auf. Vorzugsweise ist das verwendete Amin zumindest ein kurzkettiges Alkyl- oder Alkanol-Derivat des Ammoniaks mit höchstens vier linearen Kohlenstoffeinheiten ($\leq C_4$). Als dafür besonders gut geeignet haben sich Monoethanolamin, Triethanolamin, Isopropanolamin oder/und Isobutanolamin erwiesen.

[0019] In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält der Umformschmierstoff ein Pulver aus Polymer, welches eine besonders hohe Härte und/oder ein besonders hohes Molekulargewicht ($M \geq 1.000.000$) aufweist. Das Polymer wird in den durch den Umformschmierstoff auf dem Metall gebildeten Beschichtungsfilm mit eingebaut und wirkt sich insbesondere bei niedrigen bis mittleren Temperaturen $\leq 400^\circ\text{C}$ vorteilhaft aus.

[0020] Zum Erreichen einer hohen Härte eignet sich ein, bevorzugt sphärische Partikel aufweisendes, Pulver, vorzugsweise Mikropulver, verschiedener nicht aromatisch substituierter Polyamide, wie beispielsweise Polyamid 6, Polyamid 66 oder auch Polyamid 12. Für besonders anspruchsvolle Anwendungen können aromatisch substituierte Polyamide eingesetzt werden, die noch höhere Schmelzpunkte und/oder Temperaturbeständigkeit aufweisen. Die bevorzugte Teilchengröße der Mikropulver beträgt ca. 0-30 μm , wobei eine Teilchengröße von 0.1 bis max. 10 μm ganz besonders zu bevorzugen ist.

[0021] Als Mikropulver mit besonders hohem Molekulargewicht ($M \geq 1.000.000$) weist der Umformschmierstoff zweckmäßigerweise ein, vorzugsweise sphärisches, Mikropulver aus Polyethylen auf, wobei aufgrund der besseren Temperaturstabilität insbesondere Polyethylen zu bevorzugen ist, das einen linearen (= unverzweigten) Aufbau aufweist, beispielsweise LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) oder UHMWPE (Ultra High Molecular Polyethylene). Die Teilchengröße des Pulvers beträgt zweckmäßigerweise. 0 - 30 μm , wobei die Teilchengröße von 0.1 bis max. 15 μm zu bevorzugen ist.

[0022] In einer Ausführungsform der Erfindung enthält der Umformschmierstoff ein Mittel zu seiner Konservierung, vorzugsweise ein Biozid, einen Schaumverhüter oder/und ein Mittel zur Stabilisierung, insbesondere gegen Sedimentation von Bestandteilen des Umformschmierstoffs. Als Biozid eignen sich beispielsweise Isothiazolinon-Derivate, Methylisothiazolinon (MIT), Chlormethylisothiazolinon (CMIT) oder/und Benzisothiazolinon (BIT). Der Schaumverhüter ist vorzugsweise durch Polyethermodifizierte Siloxane oder Polydimethylsiloxane gebildet. Als Stabilisierungsmittel kann der Umformschmierstoff Alkyl- oder Alkanol- Ammoniumsalze langkettiger Acrylsäurederivate enthalten.

[0023] In der bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung liegt der Umformschmierstoff als Beschichtung auf dem Körper aus Metall vor.

In einer Ausgestaltung der Erfindung weist der Umformschmierstoff das Mineral in einem Anteil von 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, auf.

Zweckmäßigerweise enthält er das Modifizierungsmittel in einem Anteil 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%.

[0024] In einer Ausführungsform der Erfindung weist der Umformschmierstoff den Filmbildner in einem Anteil von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, auf. Der Filmbildner ist zweckmäßigerweise mit einem Gewichtsanteil von zumindest 1/4 aus Polyacrylat, mit einem Gewichtsanteil von zumin-

dest 1/4 aus Polyethylen-Acryl-Copolymer und/oder mit einem Gewichtsanteil von zumindest 1/4 aus Polyamid gebildet.

[0025] Zweckmäßigerweise beträgt der Quotient aus den Gewichtsanteilen an dem Mineral, insbesondere dem Schichtsilikat, und an dem Modifizierungsmittel, insbesondere der Metallseife, zwischen 0,2 : 1 und 1,8 : 1, vorzugsweise zwischen 0,4 : 1 und 0,8 : 1.

[0026] Der Umformschmierstoff enthält das genannte Pulver zweckmäßigerweise mit einem Anteil von 0 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%.

[0027] In einer Ausführungsform der Erfindung wird der Umformschmierstoff als flüssiges Beschichtungsmittel konfektioniert, das zur Anordnung auf dem Körper aus Metall, vorzugsweise zur Bildung einer Beschichtung auf dem Körper, vorgesehen ist und vorzugsweise eine Dispersion des Umformschmierstoffs ist. Das, vorzugsweise flüssige, Beschichtungsmittel enthält den Umformschmierstoff zweckmäßigerweise in einer Konzentration von 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%. Die kontinuierliche Phase des Beschichtungsmittels ist zweckmäßigerweise durch eine wässrige Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, oder eine organische Flüssigkeit gebildet.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Beschichtungsmittel mit einer Umformschmierstoffkonzentration von 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-%, vorzusehen, wenn das Metall mit dem Beschichtungsmittel besprüht werden oder in das Beschichtungsmittel getaucht werden soll. Das Beschichtungsmittel weist bei diesen Konzentrationen zweckmäßigerweise einen pH-Wert von 8,4 bis 10,5, besonders bevorzugt von 8,7 bis 9,5, auf.

Wird das Metall beim Ziehen des Metalls in einem Ziehstein mit dem Umformschmierstoff belegt, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Beschichtungsmittel in einer Umformschmierstoffkonzentration von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.-%, vorzusehen. Das Beschichtungsmittel weist in diesem Fall zweckmäßigerweise einen pH-Wert von 10,0 - 13,0 und besonders bevorzugt von 10,5 - 11,5 auf.

[0028] Zweckmäßigerweise wird der metallische Körper zur Bildung des Umformschmierstoffs als Beschichtung auf dem in ein Bad des Beschichtungsmittels, insbesondere die wässrige Lösung, getaucht. Alternativ oder ergänzend dazu kann der metallische Körper mit dem Beschichtungsmittel, insbesondere der wässrigen Lösung, besprüht oder benebelt werden.

Der erfindungsgemäße Umformschmierstoff kann direkt auf das Metall, insbesondere den Stahl, aufgebracht werden. Wird der Umformschmierstoff direkt auf eine, vorzugsweise blanke, d.h. unbelegte, metallische Oberfläche aufgebracht, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Oberfläche vor Aufbringen des Umformschmierstoffs mittels eines, vorzugsweise kugeligen, Strahlmittels, z.B. Strahlmittelkörnern, zu reinigen.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die besten Umformergebnisse erzielt werden, wenn das Metall zuvor phosphatiert worden ist. Hierzu werden die betreffenden Werkstücke zuvor in einer allgemein gebräuchlichen, Zink-, Calcium-, Magnesium- oder/und manganhaltigen Phosphatierlösung phosphatiert, wobei eine Phosphatschichtauflage von 6 - 10 g/m² besonders zu bevorzugen ist.

Die auf diese Weise phosphatierten Werkstücke werden anschließend in die wässrige Dispersion der erfindungsgemäßen Beschichtung getaucht. Nach dem Trocknen an der Luft oder in einem Trockner verbleibt ein festhaftender und wasserbeständiger, dünner Film.

[0029] In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Film mit einer Belegung von mindestens 0,25 g/m² gebildet. Besonders gute Umformergebnisse lassen sich bei einer Filmbelegung mit 0,5 - 2,5 g/m², vorzugsweise 1,0 - 2,0 g/m², erzielen.

[0030] Die Herstellung des erfindungsgemäßen Umformschmierstoffs wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Variante A:

[0031] Es wird eine Mischung hergestellt aus 500 ml Wasser und 500 g Kaolin oder/und sandfreiem, pulverförmigem Ton. Der pH-Wert der Mischung wird mittels Ethanolamin auf pH $\geq$ 11 eingestellt und die Mischung mindestens für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 250 g pulverförmigen Calciumstearat und ca. 0,25 g Tensidmischung (anionisch/nichtionisch) wird die Mischung während weiteren 24 Stunden bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur zwischen 50 - 75 °C geknetet oder/und gerührt. Die Tensidmischung ist eine Mischung von Alkaliseifen oder/und Alkylsulfonaten oder/und Ethoxylate der Strukturformel RO(CH₂CH₂O)_xH (mit R = C₁₆C₁₈-Fettalkohol, x = 18 - 25).

Variante B:

[0032] Der pH-Wert einer handelsüblichen Calciumstearatdispersion, die mittels einer anionischen oder nichtionischen Tensidmischung stabilisiert ist, wird durch Zugabe von Ethanolamin auf $\geq$ 11 eingestellt und ein sandfreier, pulverförmiger Ton in die Calciumstearatdispersion eingerührt. Die Dispersion wird während 12 h bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur zwischen 50 und 75 °C geknetet oder gerührt.

[0033] Bei beiden Varianten wird ein oberflächenmodifiziertes Schichtsilikat gebildet, das wie in den nachfolgend

erläuterten Beispielen zur Herstellung eines Umformschmierstoffs genutzt werden kann.

1. Beispiel:

5 **[0034]** Es wird ein wässriges Mittel zur Bildung einer Beschichtung aus dem Umformschmierstoff gebildet, das folgende Zusammensetzung in Gew.-% aufweist:

	Oberflächenmodifiziertes Schichtsilikat (Kaolin/Ton)	1,5 %
	Polyacrylat (als wässrige Dispersion)	1,0 %
10	Ethylen-Acryl-Co-Polymer (als wässrige Dispersion)	1,0 %
	Calciumstearat	1,5 %

15 **[0035]** Mit Hilfe von Ethanolamin wird der pH-Wert auf 8,7 - 9,5 eingestellt, der Gesamtfeststoffgehalt bzw. die Arbeitskonzentration beträgt 5,0 %. Das Beschichtungsmittel wird in eine Wanne gefüllt, die sich zur Aufnahme von in Ringform gewundenem phosphatiertem Stahldraht eignet. Das Beschichtungsmittel wird auf 50 °C temperiert. Ein zu beschichtender Ring kann eine metallisch blanke oder eine phosphatierte Oberfläche ausweisen. Die metallisch blanke Oberfläche kann vor Aufbringung des Umformschmierstoffs mittels Strahlmittelkörnern, gereinigt werden. Der Stahldraht wird in das Beschichtungsmittel eingetaucht, anschließend wieder entnommen und überschüssiges Beschichtungsmittel abtropfen gelassen. Danach wird an der Umgebungsluft oder vorzugsweise in einem Trockner bei vorzugsweise ≥ 100 °C getrocknet. Es bildet sich nun der Umformschmierstoff in Form einer Beschichtung auf dem Stahldraht.

20 **[0036]** Der Aufbau einer gebildeten Beschichtung auf einer zuvor phosphatierten Stahloberfläche ist im Querschnitt schematisch in Fig. 5 gezeigt. Exfolierte und mit Stearat modifizierte Schichtsilikatplättchen 1 liegen in einer polymeren Matrix 2 eingebettet über der Phosphatschicht 3 des Stahls 4.

25 **[0037]** Im Falle der Beschichtung eines metallisch blanken, nicht-phosphatierten Rings fehlt die Phosphatschicht 3 und die Matrix 2 mit den Schichtsilikatplättchen ist unmittelbar auf dem Stahl 4 angeordnet.

[0038] Der auf dem Draht gebildete Umformschmierstoff weist 30 Gew.-% Schichtsilikat, 30 Gew.-% Calciumstearat, 20 Gew.-% Polyacrylat und 20 Gew.-% Ethylen-Acryl-Co-Polymer auf.

30 2. Beispiel:

[0039] Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel des 1. Beispiels wird mittels einer Brause derart auf den Ring des 1. Beispiels gesprüht, dass deren Oberfläche vollständig benetzt wird. Das überschüssige Beschichtungsmittel wird abtropfen gelassen. Die Werkstücke oder die Ringe werden wie im 1. Beispiel getrocknet.

35 3. Beispiel:

[0040] Es wird ein wässriges Beschichtungsmittel folgender Zusammensetzung in Gew.-% gebildet, dem ein polymeres Mikropulver zugesetzt wird.

	Oberflächenmodifiziertes Schichtsilikat (Kaolin/Ton)	3,0 %
	Polyacrylat (als wässrige Dispersion)	2,0 %
	Ethylen-Acryl-Co-Polymer (als wässrige Dispersion)	2,0 %
	Calciumstearat (als wässrige Dispersion)	1,5 %
45	Polyamid (als Mikro-Pulver)	1,5 %

[0041] Der pH-Wert des Beschichtungsmittels wird mit Hilfe von Iso-Butylamin auf pH-Wert 8,7 - 9,5 eingestellt, die Wirkkonzentration (Gesamtfeststoffgehalt) beträgt 10,0 %.

50 Das Beschichtungsmittel wird auf ≥ 65 °C erwärmt und ein zu Ringen gewundener Draht wie unter Beispiel 1 oder Beispiel 2 beschichtet. Der Draht kann entweder unmittelbar danach oder zu einem späteren Zeitpunkt auf einer Mehrstufenpresse verarbeitet werden. Der Umformschmierstoff nach diesem Beispiel eignet sich besonders gut bei einer mehrstufigen Fertigung für mittlere bis hohe Temperaturen und für hohe Pressdrücke.

55 **[0042]** Der auf dem Draht gebildete Umformschmierstoff weist 30 Gew.-% Schichtsilikat, 15 Gew.-% Calciumstearat, 15 Gew.-% Polyamid, 20 Gew.-% Polyacrylat und 20 Gew.-% Ethylen-Acryl-Co-Polymer auf.

4. Beispiel:

[0043] Es wird ein Beschichtungsmittelkonzentrat mit der nachfolgend genannten Zusammensetzung in Gew.-% gebildet, aus dem sich durch Verdünnung das im 1. Beispiel aufgeführte erfindungsgemäße Beschichtungsmittel herstellen lässt.

Oberflächenmodifiziertes Schichtsilikat (Kaolin/Ton)	12,0 %
Polyacrylat (als wässrige Dispersion)	8,0 %
Polyethylen-Acryl-Co-Polymer (als wässrige Dispersion)	8,0 %
Calciumstearat (als wässrige Dispersion)	12,0 %

[0044] Das Beschichtungsmittelkonzentrat weist einen Feststoffgehalt von insgesamt 40 % auf, wobei sich ein Feststoffgehalt von 30 - 50 % als besonders günstig erwiesen hat hinsichtlich platzsparender Lagerhaltung und guter Anwendbarkeit. Der pH-Wert des Beschichtungsmittelkonzentrats beträgt 10,5 - 11,0 und wird mittels einer Mischung aus Ethanolamin und Isobutylamin eingestellt.

Zu je einem Teil des Beschichtungsmittelkonzentrats werden 7 Teile Wasser hinzugefügt. Auf diese Weise werden der für das 1. Beispiel angegebene Feststoffgehalt von 5,0 % erhalten. Der pH-Wert wird geprüft und gegebenenfalls mit Hilfe von Ethanolamin auf pH 8,7-9,5 nachkorrigiert. Die Beschichtung und Trocknung erfolgen wie im 1. Beispiel.

[0045] Der auf dem Draht gebildete Umformschmierstoff weist 30 Gew.-% Schichtsilikat, 30 Gew.-% Calciumstearat, 20 Gew.-% Polyacrylat und 20 Gew.-% Ethylen-Acryl-Co-Polymer auf.

5. Beispiel:

[0046] Es wird ein Beschichtungsmittelkonzentrat mit einem Feststoffgehalt von 40 % angesetzt, dem zudem ein polymeres Mikropulver mit vergleichsweise großer Molekülmasse zugesetzt wurde (Angaben in Gew.-%).

Oberflächenmodifiziertes Schichtsilikat (Kaolin/Ton)	16,0 %
Polyacrylat (als wässrige Dispersion)	5,0 %
Acryl-Styrol-Co-Polymer (als wässrige Dispersion)	5,0 %
Calciumstearat	8,0 %
UHMW-Polyethylen-Mikro-Pulver	6,0 %

[0047] Der pH-Wert des Beschichtungsmittelkonzentrats wird mittels einer Mischung aus Ethanolamin und Isobutylamin eingestellt auf 10,5 - 11,0. Weitere zugesetzte Additive sind ein Konservierungsstoff und ein silanbasiertes Anti-Setting mit max. 0,5 % (bezogen auf das Konzentrat).

Zu je einem Teil des Beschichtungsmittelkonzentrats werden 4 Teile Wasser hinzugefügt. Der pH-Wert wird geprüft und mit Hilfe von Ethanolamin auf pH 8,7 - 9,5 eingestellt. Es ergibt sich ein Feststoffgehalt von 8 % bzw. folgende Zusammensetzung in Gew.-%.

Oberflächenmodifiziertes Schichtsilikat (Kaolin/Ton)	3,2 %
Polyacrylat (als wässrige Dispersion)	1,0 %
Acryl-Styrol-Co-Polymer (als wässrige Dispersion)	1,0 %
Calciumstearat	1,6 %
UHMW-Polyethylen (als Mikro-Pulver)	1,2 %

[0048] Die Beschichtung und die Trocknung erfolgen wie oben für das 1. Beispiel beschrieben, wobei sich diese Zusammensetzung besonders gut eignet für eine Vorwärmung in einem Ofen (Lau-Warmumformung) und für Umformprozesse, bei denen mit besonders großem Druck gearbeitet wird.

6. Beispiel:

[0049] Es wird ein wässriges Beschichtungsmittel folgender Zusammensetzung in Gew.-% gebildet, dem ein polymeres Mikropulver und ein Stearinsäureamid zugesetzt wurde.

Oberflächenmodifiziertes Schichtsilikat (Kaolin/Ton)	1,0 %
--	-------

(fortgesetzt)

Polyacrylat (als wässrige Dispersion)	0,8 %
Polyethylen-Acryl-Co-Polymer (als wässrige Dispersion)	0,8 %
Calciumstearat	1,0 %
Distearylethylendiamid	1,8 %
UHMW-Polyethylen-Mikro-Pulver	0,6 %

[0050] Der Feststoffgehalt der Beschichtung beträgt 6 %. Die Einstellung des pH-Werts, Beschichten und Trocknen erfolgen wie für das 1. Beispiel geschildert.

Die Beschichtung weist gute Gleiteigenschaften auf und ermöglicht gute Umformergebnisse. Bei niedrigen und mittleren Temperaturen kann eine deutliche Senkung der erforderlichen Pressdrücke erzielt werden.

Charakterisierung des Umformschmierstoffs

[0051]

a) Die thermische Stabilität und das Schmelzverhalten des Umformschmierstoffs, dessen Bildung im 1. Beispiel beschrieben worden ist, wurden anhand einer DSC-Messung (Differential Scanning Calorimetry) geprüft. Die Messung erfolgte unter einem Temperaturgradienten von 10 °C/min. Demnach wurde die Beschichtung über einen Zeitraum von einer Stunde (58 min) von 25 °C auf 600 °C hochgeheizt.

Die DSC-Messung, deren Ergebnis in Fig. 4 gezeigt ist, ergab folgendes:

1. Die Beschichtung verhält sich bis 300 °C stabil. Eine geringfügig negative Wärmetönung, die sich bei a zeigt, bildet sich aufgrund der Glasübergangstemperatur (T_g) eines der verwendeten Filmbildner. Eine geringfügig positive Wärmetönung ist auf Vernetzungsreaktionen zurückzuführen.

2. Die Schmelzpunkte der verwendeten Metallseife (Calciumstearat: bei ca. 140 - 160 °C) und der polymeren Filmbildnern (Acrylat u. PE-Acryl-Copolymer: bei ca. 125 - 150 °C) können nicht identifiziert werden bzw. fehlen völlig.

3. Eine Wärmetönung von > 300 °C bis ca. 400 °C ist zurückzuführen auf eine beginnende Zersetzung einzelner Komponenten des Umformschmierstoffs mit ausgeprägten Zersetzungserscheinungen bei ca. 500 - 550 °C, die sich bei b zeigen.

4. Bis zum Ende der Messung bei 600 °C, gekennzeichnet mit c ist die Zersetzung noch nicht abgeschlossen.

5. Nach der Messung verbleibt ein dunkelgrauer Rückstand aus Pyrolyseprodukten, die neben Graphitanteilen die Plättchen des Schichtsilikats enthalten.

Bei weiterer Temperaturerhöhung (> 600 °C) verbleibt nur noch Graphit und das Schichtsilikat, wobei in diesem Temperaturbereich beim Umformen Graphit die Hauptrolle des Schmierstoffs übernimmt, da Graphit in diesem Temperaturbereich seine optimalen Schmiereigenschaften entfaltet. Die thermische Stabilität der enthaltenen Schichtsilikate übersteigt 1000 °C, womit selbst bei diesen Temperaturen in allen Fällen eine Not- oder Reserve-schmierung gewährleistet bleibt.

Folglich wird durch den Umformschmierstoff in allen infrage kommenden Temperaturbereichen eine ausreichende Schmierwirkung erreicht.

b) Umformversuche haben ergeben, dass die erfindungsgemäße Beschichtung aus dem Umformschmierstoff nach dem 1. Beispiel insbesondere bei Kaltumformbedingungen, also bei niedrigen Temperaturen, ein exzellentes Gleitvermögen besitzt und sich kommerziell erhältlichen Produkten merklich überlegen zeigt.

[0052] Das Verhalten wurde anhand der Umformung bzw. einer Reduzierung von Referenzprüfkörpern bei Raumtemperatur gemessen. Hierzu wurden zuvor phosphatierte und mit der erfindungsgemäßen Beschichtung versehene Prüfkörper (Werkstoff: 23MnB4, walzroh) über eine Länge von 100 mm von Ø 18 mm auf Ø 15 mm reduziert. Getestet worden sind neben dem erfindungsgemäßen Umformschmierstoff als Vergleichsumformschmierstoff Öl/Zieh fett, Natriumstearat (Reaktivseife) und ein käuflich erwerblicher Polymer-Wachs-Umformschmierstoff.

Wie Fig. 6 zu entnehmen ist, hat sich gezeigt, dass die dabei gemessenen Umformkräfte bei Verwendung des erfin-

dungsgemäßen Umformschmierstoffs nach dem 1. Beispiel um etwa 30 % niedriger sind als eines Ziehfetts, um ca. 20 % niedriger sind als die bei Verwendung der Na-Stearat, und um mindestens 10 % niedriger als die bei Verwendung des Polymer-Wachs-Umformschmierstoffs, der käuflich erwerblich ist.

[0053] Mögliche Fertigungsprozesse erstrecken sich auf unterschiedliche Anwendungen im Bereich von Kalt- oder/und Lau-Warmumformung, bzw. insbesondere auf:

Ziehen von:	Draht, Rohren, Hohl- oder Vollprofilen
Walzen oder Tiefziehen von:	Band und Blech
Fließpressen, Stauchen von:	Draht- oder Stababschnitten zu:
	Bolzen, Schrauben, Muttern sowie auch komplexere Bauteile, wie Lenksäulen, Zahnräder u. a.

Patentansprüche

1. Schmierstoff zur Metallumformung, insbesondere zur Umformung von Stahl,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Umformschmierstoff zumindest ein Mineral, das eine Schichtstruktur aufweist, und ein Mittel zur Modifizierung der Schichtstruktur enthält.
2. Umformschmierstoff nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Mineral mittels des Modifizierungsmittels gequollen, delaminiert oder/und exfoliert ist.
3. Umformschmierstoff nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Modifizierungsmittel ein Tensid ist oder enthält, das vorzugsweise eine Seife und/oder ein Amin aufweist.
4. Umformschmierstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Tensid eine wasserlösliche Seife, vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalisalz einer Fettsäureumfasst, welche bevorzugt eine Kettenlänge von zumindest zehn Kohlenstoffatomen aufweist.
5. Umformschmierstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Mineral ein Schichtsilikat, vorzugsweise Kaolin oder ein Mineral der Glimmergruppe, ist.
6. Umformschmierstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
gekennzeichnet durch einen polymeren Filmbildner, der vorzugsweise als Lösung oder als Dispersion vorliegt, wobei die Polymerdispersion zur Einstellung der Haftung des Minerals an dem Metall besonders bevorzugt ein Polyethylen-Acryl-Copolymer und/oder zur Erhöhung der Härte des Umformschmierstoffs ein Acrylat enthält.
7. Umformschmierstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Umformschmierstoff die nachfolgend genannten Stoffe in folgenden Anteilen in Gew.-% enthält:
 - Mineral: 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%
 - Modifizierungsmittel: 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%
 - Filmbildner: 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%
8. Umformschmierstoff nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Umformschmierstoff zumindest ein polymeres Pulver, vorzugsweise Mikropulver, mit einem Anteil von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, enthält.
9. Körper aus Metall, insbesondere Stahl, der mit dem Umformschmierstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8 beschichtet ist.

10. Verwendung des Umformschmierstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Umformen eines Körpers aus Metall, insbesondere Stahl.

11. Verwendung nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Oberfläche des Körpers mit einem Mittel zur Bildung einer Beschichtung aus dem Umformschmierstoff belegt wird, vorzugsweise durch Tauchen des Körpers in das Beschichtungsmittel oder/und Besprühen des Körpers mit dem Beschichtungsmittel, und der Umformschmierstoff vorzugsweise nach Aufbringung auf dem Körper eine feste Beschichtung auf dem Körper bildet.

12. Verfahren zur Herstellung eines Umformschmierstoffs, insbesondere des Umformschmierstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Mineral, das eine Schichtstruktur aufweist, mit einem Mittel zur Modifizierung seiner Schichtstruktur vermischt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Mineral mittels des Modifizierungsmittels, vorzugsweise unter mechanischer, insbesondere scherender, Bearbeitung, vorzugsweise durch Kneten oder/und Rühren, exfoliert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Mineral ein Schichtsilikat, vorzugsweise Kaolin oder ein Mineral der Glimmergruppe, ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Modifizierungsmittel ein Tensid ist oder enthält, das vorzugsweise eine Seife und/oder ein Amin aufweist.

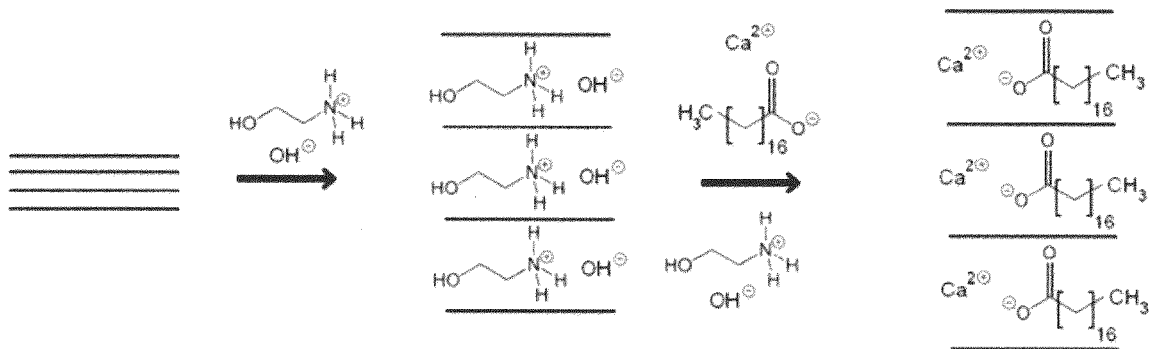


Fig.1

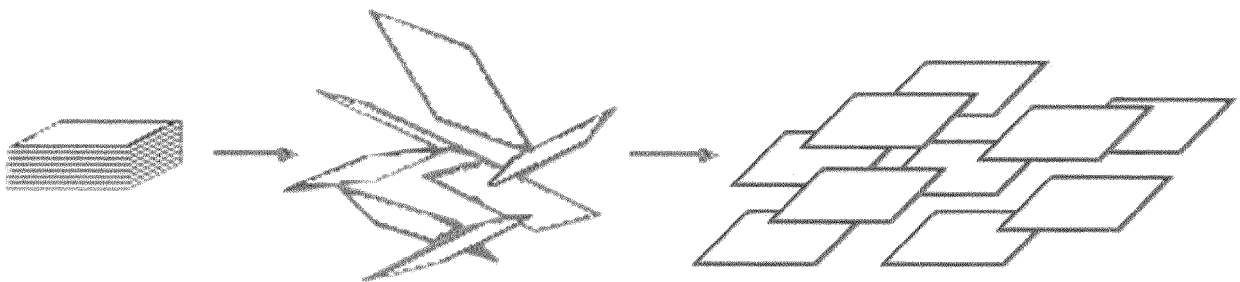


Fig. 2

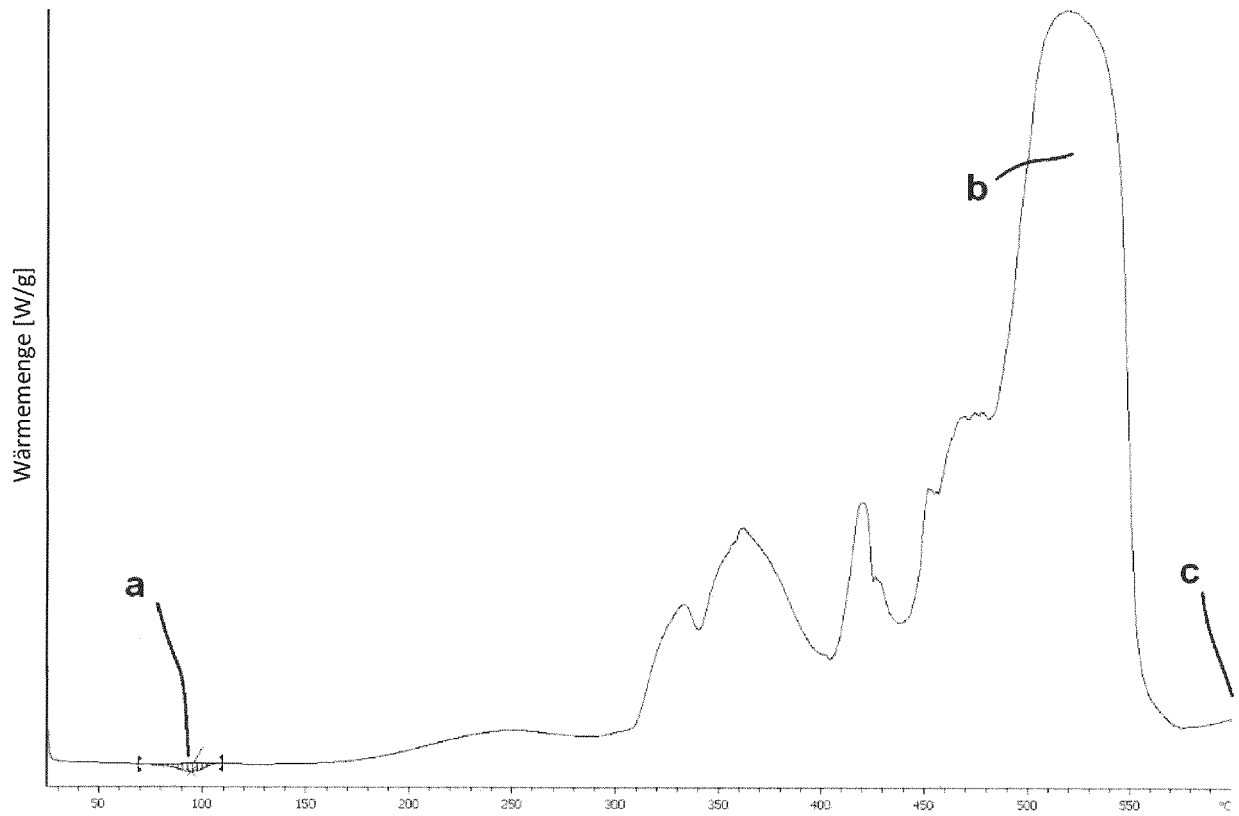


Fig. 3

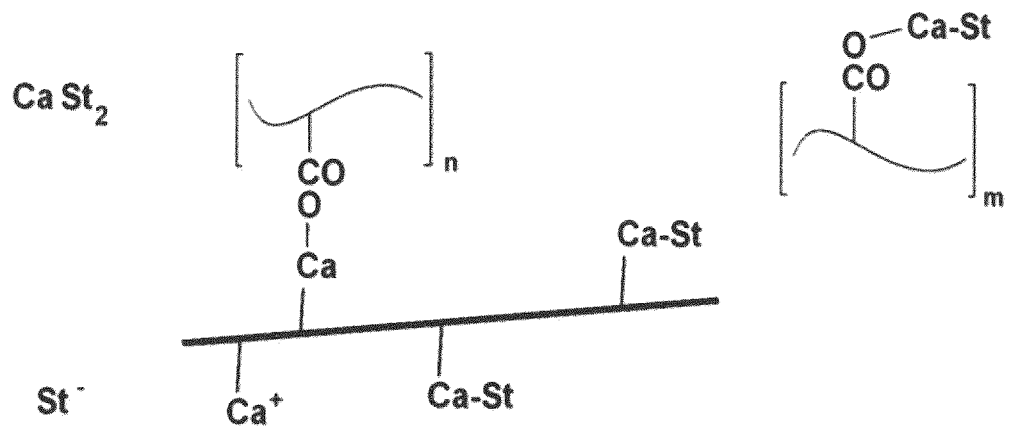


Fig. 4

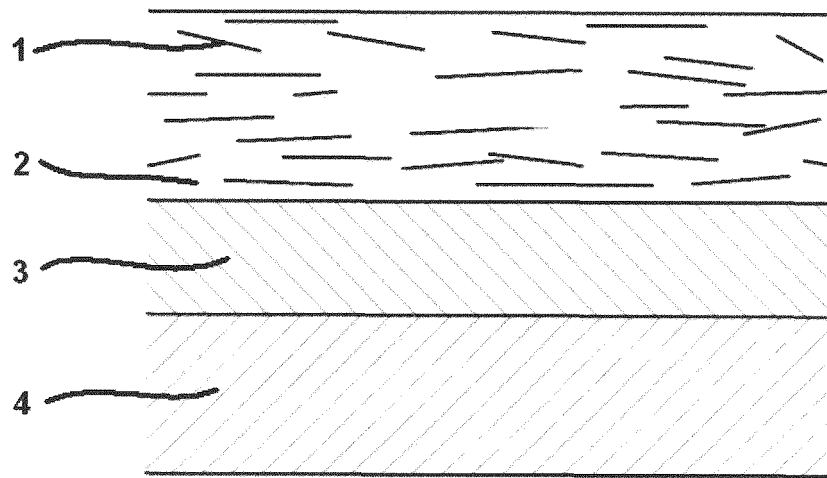


Fig. 5

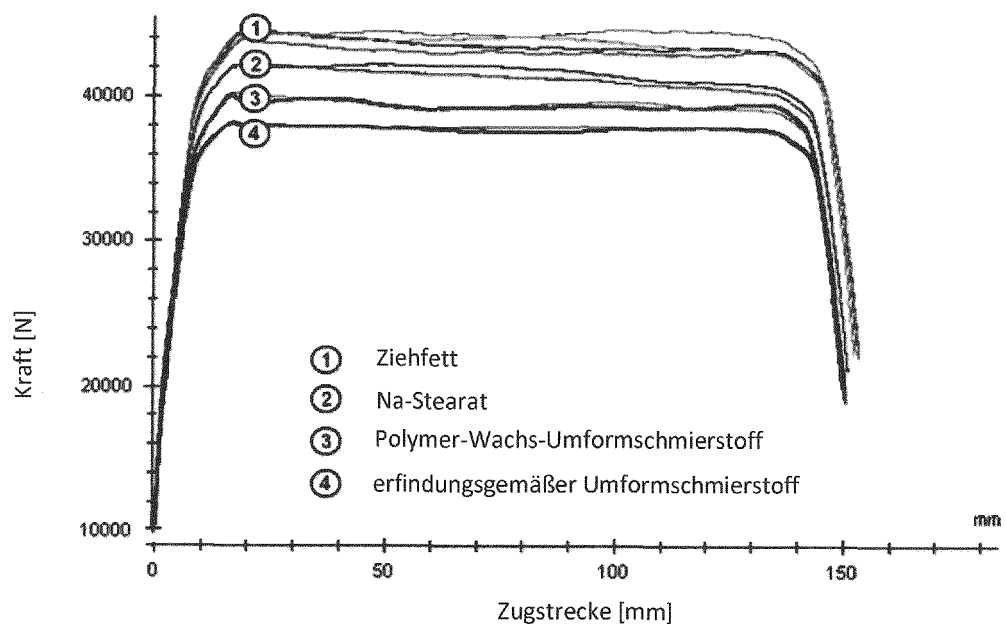


Fig. 6



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 16 0069

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	GB 1 322 838 A (PYRENE CHEMICAL SERVICES LTD) 11. Juli 1973 (1973-07-11) * Ansprüche 1-5, 9-12, 14, 15; Beispiele 3, 5 *	1-6, 8-12, 14, 15	INV. C10M113/10 C10M113/12
X	WO 2012/086564 A1 (NIHON PARKERIZING [JP]; SERITA ATSUSHI [JP] ET AL.) 28. Juni 2012 (2012-06-28) * Ansprüche 1, 2, 5 *	1, 2, 5, 12-14	
X	US 6 194 357 B1 (MURATA MOTOHARU [JP] ET AL) 27. Februar 2001 (2001-02-27) * Ansprüche 4, 5 *	1-5, 7, 9-12, 14, 15	
X	CN 107 502 420 A (DANGTU HONGYU METAL FURNACE BURDEN CO LTD) 22. Dezember 2017 (2017-12-22) * embodiment 3, contrast test; Anspruch 1 *	1-5, 9-12, 14, 15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10M C10N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 9. Juli 2020	Prüfer Klaes, Daphne
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 : mündliche 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	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 20 16 0069

5 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.

09-07-2020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1322838 A	11-07-1973	BE 771191 A	16-12-1971
		CA 976147 A	14-10-1975
		ES 394264 A1	01-04-1975
		FR 2102283 A1	07-04-1972
		GB 1322838 A	11-07-1973
		JP S494108 B1	30-01-1974

WO 2012086564 A1	28-06-2012	CN 103261384 A	21-08-2013
		JP 5718944 B2	13-05-2015
		JP W02012086564 A1	22-05-2014
		KR 20130096301 A	29-08-2013
		WO 2012086564 A1	28-06-2012

US 6194357 B1	27-02-2001	KEINE	

CN 107502420 A	22-12-2017	KEINE	

EPO FORM P0461

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