



(11) **EP 2 105 490 B9**

(12) **KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(15) Korrekturinformation:
Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)
Korrekturen, siehe
Beschreibung Abschnitt(e) 28

(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)

(48) Corrigendum ausgegeben am:
28.03.2012 Patentblatt 2012/13

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
30.11.2011 Patentblatt 2011/48

(21) Anmeldenummer: **09152110.4**

(22) Anmeldetag: **05.02.2009**

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

High temperature lubricant, in particular casting lubricant containing at least one oxidation catalyst

Lubrifiant haute température, notamment lubrifiant à matrice, comprenant au moins un catalyseur d'oxydation

(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

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.09.2009 Patentblatt 2009/40

(73) Patentinhaber: **Graichen, Stefan**
63633 Birstein (DE)

(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)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 3 001 102 DE-A1- 10 326 815

EP 2 105 490 B9

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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, auf Basis 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] Die DE 103 26 815 A1 offenbart ein Substrat mit einer Beschichtung, wobei die Beschichtungszusammensetzung umfasst a) Feststoffteilchen von einem Trennmittel, ausgenommen Bornitrid, und b) ein Bindemittel, umfassend oberflächenmodifiziert nanoskalige Feststoffteilchen. Die Schichten sind antiadhäsiv und hochtemperaturstabil.

[0016] Gegenstand der Erfindung ist vorrangig nicht eine Verbesserung der Schmierwirkung, da diese nur noch durch einen sehr hohen technischen Aufwand Erfolg 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.

[0017] 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.

[0018] Diese Aufgabe wurde durch ein

[0019] Hochtemperaturschmiermittel, insbesondere Gesenkschmiermittel, auf Basis von in Wasser dispergiertem Graphit oder auf Basis von Graphit in Mineralöl gelöst, enthaltend

- 5 bis 40 Gew.-% Graphit,
- 0,5 bis 20 Gew.-% Salze und
- 29,5 bis 94,29 Gew.-% Wasser als Trägermedium und Hilfsstoffe oder 35 bis 94,49 Gew.-% Mineralöl als Trägermedium und Hilfsstoffe,

wobei das Hochtemperaturschmiermittel zusätzlich

- 0,1 bis 5 Gew.-% Tensid als Netzmittel,
- 0,1 bis 0,5 Gew.-% Bakterizid und/oder Fungizid

umfasst wenn das Trägermedium Wasser ist, **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 zusätzlich TiO_2 , MnO_2 , Ferrocen, Eisentallat und/oder $\text{Fe}(\text{OH})_x$ enthalten ist/sind und
- die Salze eine Mischung aus Ammonium- und Alkali-Phosphaten sind oder zusätzlich andere Stickstoff-

Basen enthalten.

[0020] Es handelt sich hier um ein neuartiges Schmiermittel wie es zum Beispiel bei der Warmumformung von Metallen eingesetzt wird.

[0021] 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 , 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-Alkohlolate 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.

[0022] Gemäß einer vorteilhaften Weiterentwicklung enthält das Hochtemperaturschmiermittel zusätzlich 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 Graphits beschleunigt, was zur Gasschmierung beiträgt.

[0023] 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 TiO_2 , MnO_2 und/oder $\text{Fe}(\text{OH})_x$, wird der Graphit oxidiert und die Gesenke bleiben sauber. Besonders vorteilhaft ist es beispielsweise, wenn Cer-Verbin-

dungen mit Eisen kombiniert werden oder auch die Kombination Cer -Fe -Ti.

[0024] Da herkömmliche Gesenkschmiermittel zum Teil Phosphate o.ä. Salze (siehe oben) enthalten, bieten sich Mischungen aus Ammonium- und Alkali-Phosphaten (Borate) an oder andere Stickstoff-Basen als zusätzlich enthaltene Salze an. Vorzugsweise sind ein Alkali-phosphat, -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.

[0025] Als Netzmittel wird in dem erfindungsgemäßen Hochtemperaturschmiermittel vorzugsweise Naphthalinsulfonat oder Ligninsulfonat verwendet. 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 Gesenk-

schmieden auftritt, eine Umwandlung von Titandioxid in Titancarbid, auch ggf. in Titanitrid, stattfindet, welches in die Werkzeugoberfläche eindringt und sie härtet.

5 Beispiele:

[0030] Ein verbessertes Hochtemperaturschmiermittel 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 und/oder Oxidationsmittel (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 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-Talrat, wurden durchschnittlich 18 % Werkzeugstandzeit-Erhöhung erzielt (Hammerschmieden).

[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 oder auf Basis von Graphit in Mineralöl, enthaltend

- 5 bis 40 Gew.-% Graphit,
- 0,5 bis 20 Gew.-% Salze und
- 29,5 bis 94,29 Gew.-% Wasser als Trägermedium und Hilfsstoffe oder 35 bis 94,49 Gew.-% Mineralöl als Trägermedium und Hilfsstoffe,

wobei das Hochtemperaturschmiermittel zusätzlich

- 0,1 bis 5 Gew.-% Tensid als Netzmittel,
- 0,1 bis 0,5 Gew.-% Bakterizid und/oder Fungizid

umfasst wenn das Trägermedium Wasser ist,

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 zusätzlich TiO₂, MnO₂, Ferrocen, Eisentallat und/oder Fe(OH)_x enthalten ist/sind und
- die Salze eine Mischung aus Ammonium- und Alkali-Phosphaten sind oder zusätzlich andere Stickstoff-Basen enthalten.

2. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1, **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.

3. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organischen Cer-III- oder Cer-IV-Verbindungen Cer-Alkohlolate 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.

4. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Netzmittel Naph-

thalinsulfonat oder Ligninsulfonat ist.

5. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermedium Wasser ist und die Hilfsstoffe Alginate, Polyacrylate, Stabilisatoren der Suspension und/oder Stickstoffverbindungen sind.

6. Hochtemperaturschmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermedium ein Mineralöl ist und die Hilfsstoffe Stickstoffverbindungen sind.

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

Claims

1. A high-temperature lubricant, particularly a casting lubricant based on water-dispersed graphite or based on graphite in mineral oil, containing

- 5 to 40 % by weight graphite,
- 0.5 to 20 % by weight salts and
- 29.5 to 94.29 % by weight water as the carrier medium and additives or 35 to 94.49 % by weight mineral oil as the carrier medium and additives, wherein the high-temperature lubricant additionally comprises
- 0.1 to 5 % by weight tenside as the cleaning agent,
- 0.1 to 0.5 % by weight bactericide and/or fungicide

if the carrier medium is water,

characterised in that

- the high-temperature lubricant further contains 0.01 to 5 % by weight of an inorganic Cer compound and/or an organic Cer-III or Cer-IV compound as the oxidation catalyst and TiO₂, MnO₂, ferrocene, iron tallate and/or Fe(OH)_x is/are contained in addition and
- the salts are a mixture of ammonium and alkali phosphates or contain other nitrogen bases in

- addition.
2. The high-temperature lubricant according to claim 1 or 2, **characterised in that** the inorganic Cer compounds is/are Cer(III) oxide Ce_2O_3 , Cer(IV) oxide CeO_2 , Cer(III) chloride $CeCl_3$, Cer(IV) sulphate $Ce(SO_4)_2$, Cer(III) nitrate $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$, Cer(III) fluoride CeF_3 and/or Cer(IV) ammonium nitrate $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.
 3. The high-temperature lubricant according to claim 1, **characterised in that** the organic Cer-III or Cer-IV compounds is/are Cer-alcoholates as ethylates, n-propylates, iso-propylates, n-butylates or tert. butylates and/or the Cer carboxylate of acetic vinegar, propionic acid, butanic acid, hexanoic acid, oxalic acid, malonic acid, Bernstein acid, glutaric acid, adipic acid, octanoic acid, 2-ethyl hexanoic acid, valeric acid, caprylic acid, naphthenic acid and/or lauric acid.
 4. The high-temperature lubricant according to claim 1, **characterised in that** the surfactant is naphthalene sulphonate or lignin sulphonate.
 5. The high-temperature lubricant according to claim 1, **characterised in that** the additives are alginates, polyacrylates, stabilisers of the suspension and/or nitrogen compounds.
 6. The high-temperature lubricant according to claim 1, **characterised in that** the additives are nitrogen compounds.
 7. A method of hot-forming metals, wherein prior to the forming of a workpiece casting mould is sprayed or painted with a high-temperature lubricant based on water-dispersed graphite or based on graphite in mineral oil, **characterised in that** coking residues are avoided by adding 0.01 to 5 % by weight of at least one oxidation catalyst to the high-temperature lubricant, wherein the oxidation catalyst is an inorganic Cer compound and/or an organic Cer-III or Cer-IV compound and TiO_2 , MnO_2 , ferrocene, iron tallate and/or $Fe(OH)_x$ is/are contained in addition.

Revendications

1. Lubrifiant haute température, plus particulièrement lubrifiant pour matrices, à base d'eau dispersée dans du graphite ou à base de graphite dans de l'huile minérale, contenant
 - 5 à 40 % en poids de graphite,
 - 0,5 à 20 % en poids de sels et
 - 29,5 à 94,29 % en poids d'eau comme média de support ainsi que des agents auxiliaires ou

bien 35 à 94,49 % en poids d'huile minérale comme média de support ainsi que des agents auxiliaires,

ledit lubrifiant haute température comprenant, de façon supplémentaire,

- 0,1 à 5 % en poids d'un tensioactif en tant qu'agent mouillant,
- 0,1 à 0,5 % en poids d'un agent bactéricide et/ou d'un agent fongicide

si l'eau est utilisée comme média de support, **caractérisé en ce que**

- ledit lubrifiant haute température contient en outre 0,01 à 5 % en poids d'un composé inorganique de cérium et/ou d'un composé organique de cérium III ou de cérium IV en tant que catalyseur d'oxydation, et du TiO_2 , du MnO_2 , du ferrocène, du tallate de fer et/ou du $Fe(OH)_x$ étant contenu(s) de façon supplémentaire et

- les sels constituent un mélange de phosphates d'ammonium et de métaux alcalins ou contiennent, de façon supplémentaire, d'autres bases azotées.

2. Lubrifiant haute température selon les revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** lesdits composés inorganiques de cérium sont de l'oxyde de cérium (III) Ce_2O_3 , de l'oxyde de cérium (IV) CeO_2 , du chlorure de cérium (III) $CeCl_3$, du sulfate de cérium (IV) $Ce(SO_4)_2$, du nitrate de cérium (III) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$, du fluorure de cérium (III) CeF_3 , et/ou du nitrate d'ammonium-cérium (IV) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.
3. Lubrifiant haute température selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** lesdits composés organiques de cérium III ou de cérium IV sont des alcoolates de cérium sous forme d'éthylates, de n-propylates, d'iso-propylates, de n-butylates ou de tert.-butylates et/ou des carboxylates de cérium obtenus à partir d'acide acétique, d'acide propionique, d'acide butanoïque, d'acide hexanoïque, d'acide oxalique, d'acide malonique, d'acide succinique, d'acide glutarique, d'acide adipique, d'acide octanoïque, d'acide éthyl-2-hexanoïque, d'acide valérique, d'acide caprique, d'acide naphthénique et/ou d'acide laurique.
4. Lubrifiant haute température selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit agent mouillant est du sulfonate de naphthalène ou du sulfonate de lignine.
5. Lubrifiant haute température selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** lesdits agents auxiliaires sont des alginates, des polyacrylates, des agents

stabilisateurs de la suspension et/ou des composés azotés.

6. Lubrifiant haute température selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** lesdits agents auxiliaires sont des composés azotés. 5
7. Procédé de mise en forme à chaud de métaux, un moule matrice étant, préalablement à la mise en forme de la pièce, enduit avec un lubrifiant haute température à base d'eau dispersée dans du graphite ou à base de graphite dans de l'huile minérale, en pulvérisant ce dernier ou en l'appliquant au pinceau, **caractérisé en ce que** l'on évite la formation de résidus de cokéfaction en ajoutant audit lubrifiant haute température 0,01 à 5 % en poids d'au moins un catalyseur d'oxydation, ledit catalyseur d'oxydation étant un composé inorganique de cérium et/ou un composé organique de cérium III ou de cérium IV, et du TiO₂, du MnO₂, du ferrocène, du tallate de fer et/ou du Fe(OH)_x étant contenu(s) de façon supplémentaire. 10 15 20

25

30

35

40

45

50

55

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 OS2048537 A [0010]
- DE 2046727 [0011]
- DE 19740109 A1 [0013]
- EP 0164637 A [0014]
- DE 10326815 A1 [0015]
- US 20050130851 A1 [0016]
- US 6231980 B1 [0016]