



(11)

EP 4 121 500 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.10.2023 Patentblatt 2023/42

(21) Anmeldenummer: **21709669.2**

(22) Anmeldetag: **02.03.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10M 157/10 ^(2006.01) **C23G 1/14** ^(2006.01)
C23G 1/28 ^(2006.01) **C10N 40/20** ^(2006.01)
C10N 50/08 ^(2006.01) **C10N 30/06** ^(2006.01)
C23G 5/00 ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
(C-Sets verfügbar)
C10M 157/10; C23G 5/00; C10M 2201/084;
C10M 2201/085; C10M 2201/087; C10M 2207/122;
C10M 2207/126; C10N 2030/06; C10N 2040/241;
C10N 2040/242; C10N 2040/246; C10N 2050/08

(Forts.)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2021/055199

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2021/185568 (23.09.2021 Gazette 2021/38)

(54) **ZUSAMMENSETZUNG FÜR DAS SCHMIEREN UND/ODER ENTZUNDERN BEI DER HEISSVERARBEITUNG VON METALLEN**

COMPOSITION FOR LUBRICATING AND/OR DESCALING DURING HOT WORKING OF METALS

COMPOSITION DE LUBRIFICATION ET/OU DE DÉCALAMINAGE LORS DU TRAVAIL À CHAUD DE MÉTAUX

(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

(30) Priorität: **16.03.2020 DE 102020107159**
12.10.2020 DE 102020126746

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.2023 Patentblatt 2023/04

(73) Patentinhaber: **Chemische Fabrik Budenheim KG**
55257 Budenheim (DE)

(72) Erfinder:
• **MASURAT, Dirk**
65343 Eltville (DE)
• **BARGON, Marvin**
55257 Budenheim (DE)

• **BUGNER, Steffen**
55257 Budenheim (DE)
• **WEBER, Andrej**
55262 Heidesheim (DE)

(74) Vertreter: **WSL Patentanwälte Partnerschaft mbB**
Kaiser-Friedrich-Ring 98
65185 Wiesbaden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 169 413 DE-A1-102013 102 897

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).

EP 4 121 500 B1

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)

C-Sets

C10M 2201/084, C10N 2010/02;

C10M 2201/084, C10N 2010/04;

C10M 2201/085, C10N 2010/02;

C10M 2201/085, C10N 2010/04

Beschreibung**Gegenstand der Erfindung**

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung für das Schmieren und/oder Entzundern bei der Heißverarbeitung von Metallen, wobei die Zusammensetzung aus einem Feststoffgemisch besteht. Von der vorliegenden Erfindung umfasst wird auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei der Heißverarbeitung von Metallen, wobei die Zusammensetzung in Pulverform oder Granulatform auf das Metall aufgebracht wird.

10 **Hintergrund der Erfindung**

[0002] Entzunderungsmittel sind typischerweise Gemische von Feststoffen, die unmittelbar nach dem Lochprozess pneumatisch in das Innere des entstandenen Hohlblocks eingetragen werden. Beim Kontakt mit der ca. 900 - 1250 °C heißen Stahloberfläche schmilzt das Feststoffgemisch und reagiert mit dem harten Zunder, welcher sich umgehend durch eine Reaktion mit dem Luftsauerstoff bildet und primär aus Schichten von FeO (Wüstit), Fe₃O₄ (Magnetit) und Fe₂O₃ (Hämatit) besteht.

15 **[0003]** Die so genannte "Entzunderung" der Hohlblockinnenoberfläche ist für die modernen kontinuierlichen Walzverfahren mit gehaltener Stange ein unumgänglicher technologisch notwendiger Prozessschritt. Ohne diesen Schritt steigt die durch den Zunder verursachte Reibkraft zwischen dem, meist mit einem Festschmierstoff (in der Regel Graphit-basiert) beschichteten Werkzeug (Dornstange) und dem Walzgut (Hohlblock aus Stahl) so stark an, dass es zu einem sogenannten "Stecker" kommen kann. Kommt es tatsächlich zum einem "Stecker", kann das Walzgut nicht ausgewalzt werden und verbleibt in den Walzgerüsten, sodass die kontinuierliche Nahtlosrohrproduktion angehalten werden muss, um den Stecker beseitigen zu können.

25 **[0004]** Außerdem kann nicht konvertierter Zunder die Rohrinneoberfläche beschädigen und dadurch die Qualität des erzeugten Rohres mindern. Des Weiteren kann Zunder Beschädigungen an Dornstangen verursachen, was sich beträchtlich auf die Wirtschaftlichkeit des Produktionsverfahrens auswirkt, da die Kosten für Werkzeuge vergleichsweise hoch sind.

30 **[0005]** Bei der Herstellung von nahtlosem Stahlrohr mittels Walzverfahren, werden Hochtemperaturschmierstoffe verwendet. Viele herkömmliche Hochtemperaturschmierstoffe basieren auf einem Gemisch von Borax und Sulfaten. Andere aus dem Stand der Technik bekannte Hochtemperaturschmierstoffe basieren auf kondensierten Phosphaten oder auf Boraten.

35 **[0006]** Formulierungen auf Phosphat-Basis sind in der praktischen Anwendung relativ sensibel und komplex und verzeihen keine Fehler. Insbesondere muss bei der Applikation des Feststoffgemischs über pneumatische Einblasanlagen besonders auf Dosierung und Einhaltung relativ enger Grenzen bei den Einstellungen der Anlagen geachtet werden, um eine gleichmäßige Verteilung der Schmiermittelmenge auf der gesamten Innenoberfläche des Hohlblocks zu erzielen. Vor allem lokale Überdosierungen im Hohlblock erhöhen das Risiko von Innenfehlern beim Auswalzen der Stahlrohre.

40 **[0007]** Formulierungen auf Borax-Basis haben sich zwar als sehr verlässlich und relativ einfach in der Handhabung (vor allem in Bezug auf Überdosierung) erwiesen. Hauptnachteile von Formulierungen auf Borax-Basis sind jedoch das Fehlen einer zusätzlichen Schmierung im Vergleich zu Phosphat-basierten Formulierungen und die Neigung zum Verklumpen durch Wasseraufnahme bei erhöhter Luftfeuchtigkeit.

45 **[0008]** Aus dem Stand der Technik sind auch Hochtemperaturschmierstoffe bekannt, die auf kondensierten Phosphaten basieren und einen Anteil an Boraten aufweisen. Vor allem der Anteil an wasserlöslichen Boraten wird aufgrund bestehender ökologischer und toxikologischer Risiken hierbei jedoch meist bewusst gering gehalten (z.B. DE 10 2013 102 897).

Aufgabe der Erfindung

50 **[0009]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand vor diesem Hintergrund darin, eine Zusammensetzung für das Schmieren und/oder Entzundern bei der Heißverarbeitung von Metallen bereitzustellen, die nicht mit den Nachteilen behaftet ist, wie Sie bei den oben beschriebenen herkömmlichen Hochtemperaturschmierstoffen zu beobachten sind, wie z.B. lokale Überdosierung oder Verklumpung.

Beschreibung der Erfindung

55 **[0010]** Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch eine Zusammensetzung für das Schmieren und/oder Entzundern bei der Heißverarbeitung von Metallen, wobei die Zusammensetzung aus einem Feststoffgemisch besteht, dass folgende Bestandteile enthält:

- (a) 20 bis 60 Gew.-% kondensiertes Alkaliphosphat,
 (b) 10 bis 40 Gew.-% Borverbindung, ausgewählt unter Bor-Silikatglas, Borsäure, Borsäuresalz oder einem Gemisch davon,
 (c) 10 bis 30 Gew.-% Alkali- oder Erdalkalisulfate,
 (d) 5 bis 25 Gew.-% Fettsäure, Fettsäuresalz oder ein Gemisch davon,

mit der Maßgabe, dass die Summe der Bestandteile (a) und (b) wenigstens 50 Gew.-% des Gemisches ausmacht und die Summe der Bestandteile (a) bis (d) wenigstens 85 Gew.-% des Gemisches ausmacht.

[0011] Es hat sich überraschend gezeigt, dass sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung sehr gut als Mittel zum Entzundern und als Schmierstoff für die Heißverarbeitung von Metallen eignet. Dies liegt insbesondere an dem ausgewogenen Verhältnis der Komponenten (a) kondensiertes Alkaliphosphat und (b) Borverbindung und daran, dass die Summe der Bestandteile (a) und (b) wenigstens 50 Gew.-% des Gemisches ausmacht. Bei bestimmten Ausführungsformen macht die Summe der Bestandteile (a) und (b) sogar wenigstens 60 Gew.-% des Gemisches aus.

[0012] Durch den erfindungsgemäßen Anteil an Borverbindung ist die hier vorgeschlagene Zusammensetzung in der Lage Zunder sehr effektiv chemisch zu konvertieren. Darüber hinaus findet auch eine Beizreaktion auf der Stahloberfläche statt, was zu einer höheren Qualität führt. Des Weiteren hat sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung als sehr verlässlich und relativ einfach in der Handhabung (vor allem in Bezug auf Überdosierung) erwiesen.

[0013] Durch den erfindungsgemäßen Anteil an kondensiertem Alkaliphosphat wird sichergestellt, dass sich ein hochtemperaturstabiler hydrodynamischer Schmierfilm ausbildet, welcher nachweislich zu einer Reduzierung der Walzkraft führt. Es hat sich außerdem gezeigt, dass hierdurch die Gefahr der Sekundärverzunderung wirksam reduziert wird. Die durch den Anteil an kondensiertem Alkaliphosphat verliehene Schmierwirkung schützt das Werkzeug (Dornstange) vor Verschleiß und erhöht damit dessen Standzeit.

[0014] Die erfindungsgemäß vorgesehenen Anteile an Alkali- oder Erdalkalisulfat und Fettsäure, Fettsäuresalz oder einem Gemisch hiervon bewirken, dass die Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung auch nicht mit den Nachteilen behaftet ist, wie Sie bei den oben beschriebenen herkömmlichen Hochtemperaturschmierstoffen zu beobachten sind, wie z.B. lokale Überdosierung oder Verklumpung.

[0015] Insbesondere kann die Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung über pneumatische Einblasanlagen mit relativ breiten Toleranzbereichen dosiert werden, innerhalb der eine gleichmäßige Verteilung der Schmiermittelmenge auf der gesamten Innenoberfläche des Hohlblocks erzielt wird. Das Risiko von lokalen Überdosierungen im Hohlblock ist somit reduziert. Außerdem neigt die Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung auch bei erhöhter Luftfeuchtigkeit nicht zum Verklumpen.

[0016] Bei den erfindungsgemäß eingesetzten kondensierten Alkaliphosphaten (a) kann es sich um Polyphosphate, Pyrophosphate, Metaphosphate oder Gemische hiervon handeln. Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist das kondensierte Alkaliphosphat (a) unter kondensierten Natrium- oder Kaliumphosphaten oder Gemischen davon ausgewählt.

[0017] Bei spezifischen Ausführungsformen der Erfindung ist das kondensierte Alkaliphosphat (a) unter Dinatriumpyrophosphat $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$, Trinatriumpyrophosphat $[\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$, Tetranatriumpyrophosphat $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]$, Natriumtripolyphosphat $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$, Natriumtrimetaphosphat $[(\text{NaPO}_3)_3]$, Natriumpolyphosphat $[(\text{NaPO}_3)_n]$, Dikaliumpyrophosphat $[\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$, Trikaliumpyrophosphat $[\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$, Tetrakaliumpyrophosphat $[\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7]$, Kaliumtripolyphosphat $[\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$, Kaliumtrimetaphosphat $[(\text{KPO}_3)_3]$, Kaliumpolyphosphat $[(\text{KPO}_3)_n]$ oder Gemischen davon ausgewählt.

[0018] Gemäß der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil an kondensiertem Alkaliphosphat (a) 20 bis 60 Gew.-% des Gemisches. Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung beträgt der Anteil an kondensiertem Alkaliphosphat (a) 30 bis 50 Gew.-% des Gemisches. Bei spezifischen Ausführungsformen der Erfindung beträgt der Anteil an kondensiertem Alkaliphosphat (a) 35 bis 45 Gew.-% des Gemisches.

[0019] Bei der erfindungsgemäß eingesetzten Borverbindung (b) kann es sich um Bor-Silikatglas, Borsäure, Borsäuresalz oder ein Gemisch hiervon handeln. Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist die Borverbindungen (b) unter Borsäure $[\text{H}_3\text{BO}_3]$, Natriumboraten, Borsäureanhydrid $[\text{B}_2\text{O}_3]$, Bor-Silikatglas und Gemischen davon ausgewählt.

[0020] Bei spezifischen Ausführungsformen der Erfindung weist die erfindungsgemäß eingesetzte Borverbindung (b) einen Anteil an Natriumborat auf oder besteht hieraus, wobei das Natriumborat ausgewählt ist unter Natriumtetraborat und seinen Hydratstufen $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}]$, insbesondere wasserfreies Natriumtetraborat $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$, Natriumtetraborat-Pentahydrat $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, Natriumtetraborat-Decahydrat $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$, Natriummetaborat $[\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ und Gemischen davon.

[0021] Gemäß der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil an Borverbindung (b) 10 bis 40 Gew.-% des Gemisches. Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung beträgt der Anteil an Borverbindung (b) 15 bis 35 Gew.-% des Gemisches. Bei spezifischen Ausführungsformen der Erfindung beträgt der Anteil an Borverbindung (b) 20 bis 30 Gew.-%

des Gemisches.

[0022] Vorzugsweise enthält das Feststoffgemisch der vorliegenden Erfindung nur einen geringen Anteil an löslichen Boraten oder Borsäure, da diese ein hohes Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt mit sich bringen. Stattdessen besteht die Borverbindung gemäß Komponente b) vorzugsweise wenigstens zu 70 Gew.-%, wenigstens zu 80 Gew.-% oder gar zu wenigstens 90 Gew.-% aus Bor-Silikatglas. Bor-Silikatglas ist insofern unter diesem Gesichtspunkt vorteilhaft, als der Boratanteil in dem gemahlenen Bor-Silikatglas schlecht wasserlöslich ist, sodass die hohen Anforderungen der geltenden Abwasserrichtlinien leichter zu erfüllen sind.

[0023] Die erfindungsgemäß eingesetzten Sulfate bilden in Zusammenwirkung mit der erfindungsgemäß eingesetzten Borverbindung ein besonders gutes Beizmittel und leisten somit einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung der Qualität der Stahloberfläche.

[0024] Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Sulfaten (c) kann es sich um Alkali- oder Erdalkalisulfate oder Gemische hiervon handeln. Alkalisulfate haben einen vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt und gehen bei der Anwendung daher relativ schnell in die flüssige Phase über, was in den meisten Fällen gewünscht ist. Erdalkalisulfate haben einen höheren Schmelzpunkt.

[0025] Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist das Alkali- oder Erdalkalisulfat (c) ein Alkalisulfat, dass unter Natrium- oder Kaliumsulfat, Kaliumhydrogensulfat oder Gemischen davon ausgewählt.

[0026] Gemäß der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil an Alkali- oder Erdalkalisulfat (c) 10 bis 30 Gew.-% des Gemisches. Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung beträgt der Anteil an Alkali- oder Erdalkalisulfat (c) 15 bis 25 Gew.-% des Gemisches. Bei spezifischen Ausführungsformen der Erfindung beträgt der Anteil an Alkali- oder Erdalkalisulfat (c) 18 bis 22 Gew.-% des Gemisches.

[0027] Die erfindungsgemäß eingesetzten Fettsäuren bzw. das Fettsäuresalze (d) reagieren im Einsatzbereich von 600 - 1300°C mit Luftsauerstoff (Verbrennung) und reduzieren das weitere Verzundern des Stahls. Außerdem hat sich gezeigt, dass durch die Beimischung des erfindungsgemäß vorgesehenen Anteils einer Fettsäure oder eines Fettsäuresalzes insbesondere die Verklumpung von feinkörnigen Feststoffgemischen erheblich verringert und die Lagerungsbeständigkeit verbessert werden können.

[0028] Bei der erfindungsgemäß eingesetzten Fettsäure (d) bzw. deren Salz kann es sich um eine gesättigte oder ungesättigte Fettsäure mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen bzw. deren Salz handeln oder um ein Gemische hiervon, mit der Maßgabe, dass die Fettsäure bzw. das Fettsäuresalz bei 30°C als Feststoff vorliegt. Bei bestimmten Ausführungsformen liegt die Kettenlänge der eingesetzten Fettsäuren im Bereich von 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

[0029] Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist die eingesetzte Fettsäure (d) bzw. deren Salz ausgewählt unter Kapronsäure, Kaprylsäure, Kaprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Icosensäure, Erucasäure, Nervonsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure bzw. deren Salzen und Gemischen davon.

[0030] Gemäß der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil Fettsäure (d) bzw. deren Salz 5 bis 25 Gew.-% des Gemisches. Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung beträgt der Anteil an Fettsäure bzw. Fettsäuresalz (d) 10 bis 20 Gew.-% des Gemisches. Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung beträgt der Anteil an Fettsäure bzw. Fettsäuresalz (d) 12 bis 18 Gew.-% des Gemisches.

[0031] Es versteht sich, dass der erfindungsgemäße Schmierstoff weitere Bestandteile enthalten kann, soweit diese die gewünschten vorteilhaften Eigenschaften nicht wesentlich nachteilig beeinflussen und mit der Maßgabe, dass die Summe der Bestandteile (a) bis (d) wenigstens 85 Gew.-% des Gemisches ausmacht. Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung macht die Summe der Bestandteile (a) bis (d) wenigstens 90 Gew.-%, wenigstens 95 Gew.-% oder gar wenigstens 98 Gew.-% des Gemisches aus.

[0032] Beispiele für weitere Bestandteile, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein können und welche die gewünschten vorteilhaften Eigenschaften nicht nachteilig sondern sogar positiv beeinflussen sind sekundäre oder tertiäre Calciumphosphatverbindungen, Hydroxylapatit, Graphit oder Gemische hiervon.

[0033] Weiterhin können beispielweise Rieselhilfen als weitere Bestandteile in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein. Typische Rieselhilfen sind Siliziumdioxid, Calciumcarbonat, Alkalihexacyanoferrate, Aluminiumsilikate oder Aluminiumhydroxid. Bevorzugt wird hydrophobe pyrogene Kieselsäure eingesetzt, welche z.B. mit einem SiO₂-Gehalt von > 98 Gew.-% bezogen auf die gegläute Substanz unter dem Markennamen Aerosil 972 von der Firma Evonik erhältlich ist.

[0034] Bei Ausführungsformen, die Graphit als zusätzlichen Bestandteil (e2) enthalten, kann dieser Anteil im Bereich von bis zu 15 Gew.-% liegen. Bei Ausführungsformen, die eine sekundäre oder tertiäre Calciumphosphatverbindung, Hydroxylapatit oder ein Gemisch hiervon als zusätzlichen Bestandteil (e1) enthalten, kann dieser Anteil im Bereich von bis zu 10 Gew.-% liegen. Sind sowohl Graphit als auch sekundäre oder tertiäre Calciumphosphatverbindung, Hydroxylapatit oder ein Gemisch hiervon enthalten oder eine Kombination einer oder mehrere dieser Komponenten mit einem weiteren zusätzlichen Bestandteil, so beträgt die Summe dieser Anteile maximal 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen

Zusammensetzung.

[0035] Ein Anteil an Graphit kann bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung einen zusätzlichen Beitrag zur Schmierwirkung der Zusammensetzung leisten. Sekundäre und/oder tertiäre Calciumphosphatverbindungen sowie Apatit sind besonders geeignete Rieselhilfsmittel für Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Art für die Heißverarbeitung von Metallen.

[0036] Bei Ausführungsformen, die eine sekundäre oder tertiäre Calciumphosphatverbindung, Hydroxylapatit oder ein Gemisch hiervon als zusätzlichen Bestandteil (e1) enthalten, besteht dieser bei bestimmten Ausführungsformen aus Hydroxylapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, Tricalciumphosphat $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ oder einem Gemisch hiervon.

[0037] Das Feststoffgemisch der vorliegenden Erfindung liegt vorzugsweise in Pulverform oder Granulatform vor.

[0038] Bei den pulverförmigen Ausführungsformen weist das Gemisch Partikel mit einer Größe im Bereich von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $1000\text{ }\mu\text{m}$ auf. Die Bestimmung der Partikelgröße des pulverförmigen Gemischs erfolgt mittels eines Laser-Granulometers (z.B. Cilas Modell 715/920 der Firma Cilas U.S. Inc.). Hierbei werden ca. 80 mg Probe in 2-Propanol suspendiert und die Messung eine Minute nach Herstellung der Suspension gemäß der Anleitung des Herstellers durchgeführt.

[0039] Bei den granulären Ausführungsformen liegt die Größe der Granulatkörner im Bereich von 1 mm bis 30 mm. Hiervon umfasst sind sowohl Ausführungsformen mit kugelförmigen Körnern als auch Agglomerate und zylindrische Pellets sowie Übergangsformen, mit der Maßgabe, dass die größte Längsausdehnung der Körner, Agglomerate bzw. Pellets in einer Dimension 30 mm nicht übersteigt. Die Bestimmung der maximalen Größe der Längsausdehnung der Körner, Agglomerate bzw. Pellets in einer Dimension erfolgt durch mechanisches Sieben.

[0040] Pulverförmige Ausführungsformen können durch Aufsprühen auf die Oberflächen aufgebracht werden, wodurch eine sehr gleichmäßige Schichtbildung bzw. Belegung auf der Metalloberfläche erreicht werden kann. Durch die spezielle Kombination und anteilmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Bestandteile des Gemischs wird die Verklumpungsneigung verringert, die bei Schmierstoffen mit kleinen Korngrößen sonst regelmäßig auftreten und zu erheblichen Nachteilen führen können.

[0041] Die Erfindung umfasst auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zum Schmieren und/oder Entzundern bei der Heißverarbeitung von Metallen, wobei die Zusammensetzung entweder in Pulverform auf das zu verarbeitende Metall aufgebracht, vorzugsweise aufgeblasen wird, oder in Granulatform.

Beispiele

[0042] Die nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 geben erfindungsgemäße Zusammensetzungen an.

Tabelle 1

Gew. %	Beispiel A
20	Natriumtripolyphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
20	Natriumsulfat, Na_2SO_4
15	Fettsäuresalz ($\text{C}_{16}\text{-C}_{24}$)
25	Natriumtetraborat-Pentahydrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
20	Natriumtrimetaphosphat, $(\text{NaPO}_3)_3$

Tabelle 2

Gew. %	Beispiel B
40	Natriumtripolyphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
20	Natriumsulfat, Na_2SO_4
15	Fettsäuresalz ($\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$)
25	Natriumtetraborat-Pentahydrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 3

Gew. %	Beispiel C
15	Natriumtripolyphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

EP 4 121 500 B1

(fortgesetzt)

Gew. %	Beispiel C
20	Natriumsulfat, Na_2SO_4
15	Fettsäuresalz (C_{14} - C_{22})
6	Natriumtetraborat-Pentahydrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
10	Natriumtrimetaphosphat, $(\text{NaPO}_3)_3$
15	Borglasfritte
15	Natriumhexametaphosphat, $(\text{NaPO}_3)_n$
4	Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

[0043] Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gemäß Beispielen A bis C wurden Reibwertmessungen mit dem Tribometer "HT-Tribometer Prüfstand 564" der Firma Lohrenz GmbH Prüftechnik, Nidda-Harb, Deutschland durchgeführt. Das Tribometer besteht aus einer induktiv beheizbaren, rotierenden Scheibe aus Thermodur 2342 EFS Stahl mit einem Durchmesser von 280 mm und einen hydraulisch in Richtung der rotierenden Scheibe erfahrbaren Tisch, auf dem ein mittels Widerstandsheizung beheizbarer Prüfkörper aus S355MC-Stahl montiert wird.

[0044] Für die Reibwertmessungen wurde die rotierende Scheibe mit einer dünnen Klebstoffschicht versehen und mit einer definierten Schichtdicke mit der zu untersuchenden Zusammensetzung in Pulverform beschichtet. Wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, wurde die Zusammensetzung in einer Schichtdicke von 200 g/m² aufgebracht.

[0045] Bei der anschließenden Messung wurde die Scheibe mit 10 U.p.M. rotiert. Der Prüfkörper wurde auf 1230 °C (± 20 °C) aufgeheizt, mittels des hydraulisch verfahrbaren Tisches mit einer Anpresskraft (F_N) von 32.000 N (± 2.000 N) gegen die rotierende Scheibe gepresst und die an der Scheibe senkrecht zur Anpresskraft wirkende Radialkraft (F_R) über einen Zeitraum von mehreren Sekunden gemessen.

[0046] Der Reibwert (μ) ist der Quotient aus Radialkraft (F_R) und Anpresskraft (F_N), $\mu = F_R / F_N$. Mit jeder Probe wurden sechs Messungen durchgeführt (6-fach-Bestimmung). Als Reibwert einer Messung wurde jeweils der Mittelwert der erfassten Reibwerte im Zeitraum von 2 bis 6 Sekunden nach dem Kontakt des Werkstücks mit der rotierenden Scheibe angesehen. Der hierin angegebene Reibwert ist wiederum der Mittelwert aus fünf mit jeder Probe durchgeführten Messungen. Die auf diese Weise ermittelten mittleren Reibwerte sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Beispiel	A	B	C
mittlerer Reibwert [μ]	0,132	0,115	0,129

Vergleichsbeispiele

[0047] Um die Schmierwirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit den aus dem Stand der Technik bekannten Zusammensetzungen vergleichen zu können, wurde für herkömmliche Zusammensetzungen nach dem oben beschriebenen Verfahren der mittlere Reibwert [μ] ermittelt.

[0048] Die nachfolgenden Tabellen 5 und 6 geben die Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele an.

Tabelle 5

Gew. %	Vergleichsbeispiel V1
85	Alkaliphosphat
10	Borverbindung
5	Fettsäuresalz

Tabelle 6

Gew. %	Vergleichsbeispiel V2
50	Borax
30	Alkalisulfat
15	Fettsäuresalz

[0049] Die für diese beiden Vergleichszusammensetzungen ermittelten mittleren Reibwert $[\mu]$ sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7

Beispiel	V1	V2
mittlerer Reibwert $[\mu]$	0,108	0,150

[0050] Die Messungen zeigen, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen deutlich besser schmieren als die Zusammensetzung des Beispiels V2, die großteils aus einem Gemisch von Borax und Alkalisulfat besteht.

[0051] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erreichen teilweise auch fast so gute Reibwerte, wie die zum Großteil aus Alkaliphosphat bestehende Zusammensetzung des Beispiels V1, ohne dass hier bei der Applikation über pneumatische Einblasanlagen die Gefahr besteht, dass durch lokale Überdosierungen im Hohlblock Innenfehler beim Auswalzen der Stahlrohre auftreten.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung für das Schmieren und/oder Entzundern bei der Heißverarbeitung von Metallen, wobei die Zusammensetzung aus einem Feststoffgemisch besteht, dass folgende Bestandteile enthält:

- (a) 20 bis 60 Gew.-% kondensiertes Alkaliphosphat,
- (b) 10 bis 40 Gew.-% Borverbindung, ausgewählt unter Bor-Silikatglas, Borsäure, Borsäuresalz oder einem Gemisch davon,
- (c) 10 bis 30 Gew.-% Alkali- oder Erdalkalisulfate,
- (d) 5 bis 25 Gew.-% Fettsäure, Fettsäuresalz oder ein Gemisch davon,

mit der Maßgabe, dass die Summe der Bestandteile (a) und (b) wenigstens 50 Gew.-% des Gemisches ausmacht und die Summe der Bestandteile (a) bis (d) wenigstens 85 Gew.-% des Gemisches ausmacht.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kondensierte Alkaliphosphat (a) unter kondensierten Natrium- oder Kaliumphosphaten oder Gemischen davon ausgewählt ist.

3. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kondensierte Alkaliphosphat (a) unter Polyphosphaten und/oder Pyrophosphaten und/oder Metaphosphaten oder Gemischen davon ausgewählt ist.

4. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kondensierte Alkaliphosphat (a) unter Dinatriumpyrophosphat $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$, Trinatriumpyrophosphat $[\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$, Tetranatriumpyrophosphat $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]$, Natriumtripolyphosphat $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$, Natriumtrimetaphosphat $[(\text{NaPO}_3)_3]$, Natriumpolyphosphat $[(\text{NaPO}_3)_n]$, Dikaliumpyrophosphat $[\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$, Trikaliumpyrophosphat $[\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$, Tetrakaliumpyrophosphat $[\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7]$, Kaliumtripolyphosphat $[\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$, Kaliumtrimetaphosphat $[(\text{KPO}_3)_3]$, Kaliumpolyphosphat $[(\text{KPO}_3)_n]$ oder Gemischen davon ausgewählt ist.

5. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Borverbindung (b) unter Borsäure $[\text{H}_3\text{BO}_3]$, Natriumboraten, Borsäureanhydrid $[\text{B}_2\text{O}_3]$, Bor-Silikatglas und Gemischen davon ausgewählt ist.

6. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Borverbindung (b) einen Anteil an Natriumborat enthält, das ausgewählt ist unter Natriumtetraborat und seinen Hydratstufen $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}]$, insbesondere wasserfreies Natriumtetraborat $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$, Natriumtetraborat-Pentahydrat $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Natriumtetraborat-Decahydrat $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$, Natriummetaborat $[\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ und Gemischen davon.
7. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Alkali- oder Erdalkalisulfat (c) 15 bis 25 Gew.-% des Gemisches beträgt.
8. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäure bzw. das Fettsäuresalz (d) unter gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen bzw. deren Salzen und Gemischen davon ausgewählt ist, mit der Maßgabe, dass die Fettsäure bzw. das Fettsäuresalz bei 30°C als Feststoff vorliegt.
9. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäure bzw. das Fettsäuresalz (d) unter Kapronsäure, Kaprylsäure, Kaprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Icosensäure, Erucasäure, Nervensäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure bzw. deren Salzen, und Gemischen davon ausgewählt ist.
10. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gemisch zusätzlich zu den Bestandteilen (a) bis (d) als Bestandteil (e1) bis zu 10 Gew.-% sekundäre oder tertiäre Calciumphosphatverbindung, Hydroxylapatit oder ein Gemisch davon enthält und/oder als Bestandteil (e2) bis zu 15 Gew.-% Graphit enthält.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Calciumphosphatverbindung (e1) unter Hydroxylapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, Tricalciumphosphat $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ und Gemischen hiervon ausgewählt ist.
12. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche zum Schmieren und/oder Entzundern bei der Heißverarbeitung von Metallen, wobei die Zusammensetzung in Pulverform oder Granulatform auf das Metall aufgebracht wird.

Claims

1. A composition for lubricating and/or descaling in the hot processing of metals, wherein the composition consists of a solid mixture containing the following constituents:
- | | | |
|-----|---------------------|---|
| (a) | 20 to 60% by weight | of condensed alkali phosphate, |
| (b) | 10 to 40% by weight | boron compound selected from borosilicate glass, boric acid, boric acid salt, or a mixture thereof, |
| (c) | 10 to 30% by weight | alkali or alkaline earth sulphates, |
| (d) | 5 to 25% by weight | fatty acid, fatty acid salt, or a mixture thereof, |
- with the proviso that the sum of the constituents (a) and (b) constitutes at least 50% by weight of the mixture and the sum of the constituents (a) to (d) constitutes at least 85% by weight of the mixture.
2. The composition according to claim 1, **characterized in that** the condensed alkali phosphate (a) is selected from condensed sodium or potassium phosphates or mixtures thereof.
3. The composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the condensed alkali phosphate (a) is selected from polyphosphates and/or pyrophosphates and/or metaphosphates or mixtures thereof.
4. The composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the condensed alkali phosphate (a) is selected from disodium pyrophosphate $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$, trisodium pyrophosphate $[\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$, tetrasodium pyrophosphate $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]$, sodium tripolyphosphate $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$, sodium trimetaphosphate $[(\text{NaPO}_3)_3]$, sodium polyphosphate $[(\text{NaPO}_3)_n]$, dipotassium pyrophosphate $[\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$, tripotassium pyrophosphate $[\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$, tetra-

potassium pyrophosphate [$K_4P_2O_7$], potassium tripolyphosphate [$K_5P_3O_{10}$], potassium trimetaphosphate [$(KPO_3)_3$], potassium polyphosphate [$(KPO_3)_n$], or mixtures thereof.

5. The composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the boron compounds (b) are selected from boric acid [H_3BO_3], sodium borates, boric anhydride [B_2O_3], borosilicate glass, and mixtures thereof.
6. The composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the boron compound (b) contains a proportion of sodium borate selected from sodium tetraborate and its hydrate stages [$Na_2B_4O_7 \times H_2O$], in particular anhydrous tetraborate [$Na_2B_4O_7$], sodium tetraborate pentahydrate [$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$], $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$, sodium tetraborate decahydrate [$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$], sodium metaborate [$NaBO_2 \cdot 4H_2O$], and mixtures thereof.
7. The composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the proportion of alkali or alkaline earth sulphate (c) is 15 to 25% by weight of the mixture.
8. The composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the fatty acid or the fatty acid salt (d) is selected from saturated and unsaturated fatty acids having 6 to 26 carbon atoms or their salts and mixtures thereof, with the proviso that the fatty acid or the fatty acid salt is present as a solid at 30°C.
9. The composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the fatty acid or the fatty acid salt (d) is selected from caproic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, margaric acid, stearic acid, arachidic acid, behenic acid, lignoceric acid, cerotic acid, palmitoleic acid, oleic acid, elaidic acid, vaccenic acid, eicosenoic acid, erucic acid, nervonic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidonic acid, timnodonic acid, clupanodonic acid, etc., their salts, and mixtures thereof.
10. The composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** in addition to the constituents (a) to (d), the mixture contains, as the constituent (e1), up to 10% by weight of secondary or tertiary calcium phosphate compound, hydroxyapatite, or a mixture thereof, and/or as the constituent (e2) up to 15% by weight of graphite.
11. The composition according to claim 10, **characterized in that** the calcium phosphate compound (e1) is selected from hydroxyapatite [$Ca_5(PO_4)_3OH$], tricalcium phosphate [$Ca_3(PO_4)_2$], and mixtures thereof.
12. A use of a composition according to any one of the preceding claims for lubricating and/or descaling in the hot processing of metals, wherein the composition is applied to the metal in powder form or granule form.

Revendications

1. Composition destinée à la lubrification et/ou au décalaminage lors de la transformation à chaud de métaux, dans laquelle la composition se compose d'un mélange de solides qui contient les composants suivants :

- | | | |
|-----|--------------------|---|
| (a) | 20 à 60 % en poids | de phosphate alcalin condensé, |
| (b) | 10 à 40 % en poids | de composé de bore sélectionné parmi du verre au borosilicate, de l'acide borique, un sel d'acide borique ou un mélange de ceux-ci, |
| (c) | 10 à 30 % en poids | de sulfate alcalin ou alcalino-terreux, |
| (d) | 5 à 25 % en poids | d'acide gras, d'un sel d'acide gras ou d'un mélange de ceux-ci, |

à la condition que la somme des composants (a) et (b) forme au moins 50 % en poids du mélange et que la somme des composants (a) à (d) forme au moins 85 % en poids du mélange.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le phosphate alcalin condensé (a) est sélectionné parmi des phosphates de sodium ou de potassium condensés, ou des mélanges de ceux-ci.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le phosphate alcalin condensé

(a) est sélectionné parmi des polyphosphates et/ou des pyrophosphates et/ou des métaphosphates, ou des mélanges de ceux-ci.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le phosphate alcalin condensé (a) est sélectionné parmi du pyrophosphate de disodium $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$, du pyrophosphate de trisodium $[\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$, du pyrophosphate de tétrasodium $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]$, du tripolyphosphate de sodium $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$, du trimétaphosphate de sodium $[(\text{NaPO}_3)_3]$, du polyphosphate de sodium $[(\text{NaPO}_3)_n]$, du pyrophosphate de dipotassium $[\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$, du pyrophosphate de tripotassium $[\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$, du pyrophosphate de tétrapotassium $[\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7]$, du tripolyphosphate de potassium $[\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$, du trimétaphosphate de potassium $[(\text{KPO}_3)_3]$, du polyphosphate de potassium $[(\text{KPO}_3)_n]$, ou des mélanges de ceux-ci.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le composé de bore (b) est sélectionné parmi de l'acide borique $[\text{H}_3\text{BO}_3]$, des borates de sodium, de l'anhydride d'acide borique $[\text{B}_2\text{O}_3]$, du verre au borosilicate, et des mélanges de ceux-ci.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le composé de bore (b) contient une fraction de borate de sodium qui est sélectionnée parmi du tétraborate de sodium et ses stades hydrate $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}]$, en particulier le tétraborate de sodium anhydre $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$, le tétraborate de sodium pentahydraté $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 5\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \times 8\text{H}_2\text{O}]$, le tétraborate de sodium décahydraté $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}]$, le métaborate de sodium $[\text{NaBO}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}]$, et des mélanges de ceux-ci.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la fraction de sulfate alcalin ou alcalino-terreux (c) forme 15 à 25 % en poids du mélange.

8. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'acide gras ou le sel d'acide gras (d) est sélectionné parmi des acides gras saturés et insaturés comportant 6 à 26 atomes de carbone, ou leurs sels et mélanges, à la condition que l'acide gras ou le sel d'acide gras se présente sous une forme solide à 30°C.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'acide gras ou le sel d'acide gras (d) est sélectionné parmi l'acide caprique, l'acide caprylique, l'acide caprinique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide heptadécanoïque, l'acide stéarique, l'acide éicosanique, l'acide béhénique, l'acide lignocérique, l'acide cérotinique, l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide élaïdinique, l'acide vaccénique, l'acide icosénoïque, l'acide érucique, l'acide nervonique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide arachidonique, l'acide éicosapentaénoïque, l'acide docosapentén-4-19-oïque, ou leurs sels, et des mélanges de ceux-ci.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le mélange, en plus des composants (a) à (d), contient, en tant que composant (e1), jusqu'à 10 % en poids d'un composé de phosphate de calcium secondaire ou tertiaire, d'hydroxylapatite ou d'un mélange de ceux-ci, et/ou, en tant que composé (e2), jusqu'à 15 % en poids de graphite.

11. Composé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le composé de phosphate de calcium (e1) est sélectionné parmi l'hydroxylapatite $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, le phosphate de tricalcium $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, et des mélanges de ceux-ci.

12. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications précédentes pour la lubrification et/ou le décalaminage lors d'une transformation à chaud de métaux, la composition étant appliquée sur le métal sous la forme de poudre ou sous la forme de granulés.

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 102013102897 [0008]