(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. August 2020 (20.08.2020)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/165035 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10M 173/00 (2006.01) *C10M 173/02* (2006.01)
C23C 22/46 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/053089

(22) Internationales Anmeldedatum:
07. Februar 2020 (07.02.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19157198.3 14. Februar 2019 (14.02.2019) EP

(71) Anmelder: **CHEMETALL GMBH** [DE/DE]; Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder: **HOLLMANN, Frank**; Trakehner Straße 3, 60487 Frankfurt am Main (DE). **GUETTLER, Benjamin**; Trakehner Straße 3, 60487 Frankfurt am Main (DE). **SHI, Yinfeng**; Trakehner Straße 3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, GBI - C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** SIMPLIFIED METHOD FOR PRETREATING METAL SUBSTRATES FOR COLD FORMING AND REACTIVE LUBRICANT THEREFOR

(54) **Bezeichnung:** VEREINFACHTES VERFAHREN ZUR VORBEHANDLUNG VON METALLISCHEN SUBSTRATEN FÜR DIE KALTUMFORMUNG UND REAKTIVER SCHMIERSTOFF HIERZU

(57) **Abstract:** The present invention relates to a simplified method for pretreating metal substrates for cold forming, in which method a metal substrate is successively 1) preferably cleaned and then rinsed, 2) preferably pickled and then rinsed, 3) brought into contact with a water-based, acidic, reactive lubricant, which contains a) oxalic acid, b) at least one accelerator, which comprises nitroguanidine and/or at least one iron(III) source, and c) at least one film former, at least one wax and/or at least one emulsified lubrication oil, and 4) optionally dried, wherein the at least one film former is selected from the group consisting of homopolymers and copolymers of ethylene, propylene, styrene, (meth)acrylic acid, (meth)acrylate, vinyl amine, vinyl formamide, vinyl pyrrolidone, vinyl caprolactam, vinyl acetate, vinyl imidazole and/or epoxy and salts thereof and polyurethanes, polyamides, polyethylene imines, polyamines and salts thereof, wherein the at least one wax is selected from the group consisting of non-ionic waxes and cationic stabilized waxes, and wherein the at least one emulsified lubrication oil is selected from the group consisting of synthetic oils, mineral oils, vegetable oils and animal oils, to a corresponding reactive lubricant and to a metal substrate pretreated by the method and use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein vereinfachtes Verfahren zur Vorbehandlung von metallischen Substraten für die Kaltumformung, bei dem ein metallisches Substrat nacheinander) vorzugsweise gereinigt und anschließend gespült wird, 2) vorzugsweise gebeizt und anschließend gespült wird, 3) mit einem wasserbasierten, sauren, reaktiven Schmierstoff in Kontakt gebracht wird, der a) Oxalsäure, b) mindestens einen Beschleuniger, der Nitroguanidin und/oder mindestens eine Eisen(III)-Quelle umfasst, und c) mindestens einen Filmbildner, mindestens ein Wachs und/oder mindestens ein emulgiertes Schmieröl enthält, und 4) gegebenenfalls getrocknet wird, wobei der mindestens eine Filmbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazolund/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyurethanen, Polyamiden, Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen, wobei das mindestens eine Wachs ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nichtionischen Wachsen und kationisch stabilisierten Wachsen, und wobei das mindestens eine emulgierte Schmieröl ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus synthetischen Ölen, Mineralölen, pflanzlichen Ölen und tierischen Ölen, auf einen entsprechenden reaktiven Schmierstoff sowie auf ein mit dem Verfahren vorbehandeltes metallisches Substrat und dessen Verwendung.

WO 2020/165035 A1

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Vereinfachtes Verfahren zur Vorbehandlung von metallischen Substraten für die Kaltumformung und reaktiver Schmierstoff hierzu

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein vereinfachtes Verfahren zur Vorbehandlung von metallischen Substraten für die Kaltumformung, auf einen entsprechenden reaktiven Schmierstoff sowie auf ein mit dem Verfahren vorbehandeltes metallisches Substrat und dessen Verwendung.

Eine Kaltumformung findet bei Temperaturen unterhalb der Rekristallisationstemperatur des umzuformenden Formkörpers statt, üblicherweise spricht man von Temperaturen von bis zu etwa 450 °C. Die Erwärmung kann dabei allein durch die bei der Umformung wirkenden Reibungskräfte zwischen dem beschichteten metallischen Formkörper-Rohling und dem Werkzeug und durch interne Reibungskräfte durch Materialfluss auftreten, gegebenenfalls aber auch durch Vorwärmen der umzuformenden Formkörper.

Üblicherweise liegt jedoch die Temperatur der umzuformenden Formkörper anfänglich oft bei Umgebungstemperatur, also bei ca. 10 bis 32 °C. Falls jedoch die umzuformenden Formkörper auf Temperaturen beispielsweise im Bereich von 650 bis 850 °C, von 850 bis 1.250 °C oder von 650 bis 1250 °C vorab aufgeheizt werden, spricht man von Halbwarmumformen oder Schmieden. Außerdem treten bei der Kaltumformung üblicherweise erhöhte bis hohe Drücke auf, z.B. für Stahl im Bereich von 200 MPa bis 1 GPa und teilweise sogar bis 2 GPa.

Als umzuformende Formkörper werden meistens Bänder, Bleche, Butzen, Drähte, Drahtbunde, komplizierter geformte Formteile, Hülsen, Profile wie Hohl- oder Vollprofile, Rohre, Ronden, Scheiben, Stäben, Stangen oder Zylinder eingesetzt. Die Formkörper können grundsätzlich aus jedem metallischen Material bestehen. Meistens besteht der Formkörper im Wesentlichen aus Stahl.

Die Kaltumformung umfasst vor allem ein Gleitziehen (Zugdruckumformen), ein Abstreckdrücken, ein Abstreckziehen (Umformen auf Endmaß) und/oder Tiefziehen, ein Gewindewalzen und/oder Gewindeschlagen, ein Pressen wie z.B. Kaltfließpressen (Druckumformen) und/oder ein Kaltstauchen.

Während zum Kaltumformen von metallischen Formkörpern bei sehr geringen Umformgraden und entsprechend geringeren Kräften üblicherweise nicht reaktive Umformöle genutzt werden, werden bei höheren Umformgraden in der Regel mindestens eine Beschichtung als Trennschicht zwischen Formkörper und Werkzeug verwendet, um ein Kaltverschweißen von Formkörper und Werkzeug zu vermeiden. Für letztere ist es üblich, die Formkörper mit mindestens einer Beschichtung eines Schmiermittels oder mit einer Schmierstoffzusammensetzung zu versehen, um den Reibungswiderstand zwischen der Formkörperoberfläche und dem Umformwerkzeug zu verringern.

Als Trennschicht wird üblicherweise in einer phosphorsauren Lösung in Anwesenheit von Zinksalzen ein hochkristalliner Überzug aufgebracht, welcher bei den vorherrschenden Temperaturen nicht schmilzt, chemisch und physikalisch (z.B. durch Chemiesorption) mit dem metallischen Substrat verwachsen ist und Kaltverschweißungen verhindert, weil sie als Trennung zwischen Werkzeug und Substrat während der Umformung dient.

Die auf dieser Trennschicht angewendete Schmierstoffzusammensetzung kann sehr unterschiedlicher Natur sein. Vorzugsweise wird die Schmierstoffschicht mit einer Schmierstoffzusammensetzung erzeugt, die Seife, Öl und/oder organisches Polymer und/oder Copolymer enthält.

Die genannten (wasserbasierten) Schmierstoffzusammensetzungen besitzen einen alkalischen pH-Wert, während übliche Bäder zum Aufbringen der Trennschicht einen sauren pH-Wert besitzen. Um die Lebensdauer der Bäder zu schonen ist es unerlässlich zwischen den beiden Behandlungsgängen zu spülen und gegebenenfalls mit einem geeigneten Neutralisationsmittel überschüssige Säure zu entfernen. Dies resultiert in einer üblichen Prozessfolge, welche folgendermaßen aufgebaut sein kann:

1) Reinigen (und Spülen),
2) Beizen (und Spülen),
3) Aktivierung,
4) Konversionsbehandlung mit Zinkphosphat,
5) Spülen/Neutralisieren
6) Schmieren
7) gegebenenfalls Trocknen.

In Schritt 1 werden alle Arten von Rückständen, welche beispielsweise aus der Herstellung eines frischen Stahlsubstrats stammen können, mit starken alkalischen Reinigern bei sehr hohen Temperaturen entfernt.

Schritt 2 beinhaltet das saure Beizen der Oberfläche einschließlich der Entfernung von Zunder und Rost. Abhängig von der Art der verwendeten Säure kann die Temperatur dabei zwischen Umgebungstemperatur und 60 °C liegen.

Eine klassische Phosphatierung erfordert zur Anpassung der Größe der Phosphatkristalle in aller Regel eine Aktivierung. Dieser Schritt 3 wird vorzugsweise unter Verwendung wasserbasierter Impfkristalllösungen bei Raumtemperatur bis 55 °C.

In Schritt 4 wird dann die Konversionsbehandlung mittels einer sauren, wasserbasierten Zinkphosphatierlösung durchgeführt. Der darauffolgende Schritt 5 beinhaltet einen Spülschritt gefolgt von einer optionalen Neutralisierung.

Bei Schritt 6 handelt es sich um die Schmierung. Je nach Schmierstoff kann diese in Anwesenheit wasserbasierter Polymere bei 55 bis 60 °C, wasserbasierter Seifen bei 70 bis 85 °C oder wasserbasierter Salzträger-Kristalle bei über 70 °C vorgenommen werden.

Im letzten Schritt 7 wird gegebenenfalls eine Zwangstrocknung durchgeführt. Dies ist manchmal bei wasserbasierten Schmierstoffen notwendig, da die behandelten Umformkörper teilweise eng gepackt sind, wie z.B. Drahtbunde, um wasserbasierte Rückstände zu vermeiden.

Die Suche nach idealer Prozesseffizienz hat die Kaltumformindustrie in Richtung neuer Technologien getrieben, welche weniger Behandlungsschritte benötigen.

Eine Vereinfachung der Schritte 3 und 4 ist in der WO 2015/055756 A1 beschrieben. Hierbei kann durch den Einsatz einer phosphatfreien Konversionsbeschichtung in Schritt 4 auf Schritt 3 verzichtet werden. Da die Badzusammensetzung in Schritt 4 zudem einfacher gestaltet ist, als eine Zinkphosphatierung, besitzt der Prozess weniger Kontrollparameter, wodurch er einfacher zu fahren ist.

Im Stand der Technik gibt es auch bereits Versuche, Konversionsschicht (Schritt 4) und Schmierstoffschicht (Schritt 6) in einem Behandlungsgang aufzubringen. So wird in der DE 2102295 B2 ein reaktives Schmieröl beschrieben, bei dem eine eisenhaltige Phosphatschicht auf der Oberfläche ausgebildet wird. Allerdings enthält diese Zusammensetzung weniger als 20 Gew.-% Wasser, besitzt also eine ölhaltige Hauptphase und kann somit nicht als wasserbasiert bezeichnet werden.

Die typische Applikation von Schmierstoffen findet in der Kaltumformindustrie aus offenen Behandlungsbädern statt. Ölbasierende Systeme führen hierbei zu einer höheren VOC-Belastung (VOC = flüchtige organische Substanzen), da nicht unerhebliche Ölmengen während der Behandlung abdampfen können. Zusätzlich weisen ölbasierende Systeme ein Problem hinsichtlich der Arbeitssicherheit auf, da sie brennbar sind und bei Flammpunkten > 150 °C als Gefahrgut gelagert werden müssen. Wasserbasierte, d.h. emulgierte, Systeme haben hingegen aufgrund des Wassergehaltes – mehr als 35 Gew.-% – meistens keine Probleme bezüglich der Brandlast. Ebenso ist die VOC-Belastung geringer, da die maximale Temperatur des Systems durch den Siedepunkt des Wassers begrenzt wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher zum einen, ein wasserbasiertes Vorbehandlungsverfahren für die Kaltumformung bereitzustellen, bei dem so wenig wie möglich Behandlungsschritte benötigt werden.

Wie sich überraschenderweise gezeigt hat, ist es möglich, den Schritt der Konversionsbehandlung (Schritt 4) und des Schmierens (Schritt 6) in einem Schritt zusammenzulegen und demgemäß das dazwischenliegende Neutralisieren (Schritt 5) wegzulassen:

1) Reinigen (und Spülen),
2) Beizen (und Spülen) und
3) Kombination von Konversionsbehandlung und Schmieren.

Um eine hochkristalline Konversionsschicht und eine Schmierstoffschicht in einem wasserbasierten Behandlungsgang kombiniert aufzubringen, mussten einige Schwierigkeiten überwunden werden. So weisen Schmierstoffe größtenteils einen stark alkalischen pH-Wert auf, während für die Abscheidung von Konversionsschichten ein saurer Beizangriff entscheidend ist.

Zum anderen war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Vorbehandlungsverfahren für die Kaltumformung bereitzustellen, bei dem die in Schritt 3 aufgebrachte kombinierte Konversions- und Schmierstoffschicht ein so hohes Schichtgewicht sowie eine so starke Haftung auf dem metallischen Substrat aufweist, dass sie auch nach dem Umformvorgang noch ausreichend vorhanden ist, d.h. dass sie nicht bereits während des Umformvorgangs so weit entfernt wird, dass

ein effektives Trennen des Werkzeugs vom Werkstück und eine effektive Verringerung des Reibungskoeffizienten nicht mehr stattfindet.

Um zu gewährleisten, dass die in Schritt 3 aufgebrachte kombinierte Konversions- und Schmierstoffschicht nach dem Umformvorgang noch ausreichend vorhanden ist, hat es sich vorliegend als notwendig erwiesen, dass besagte kombinierte Schicht ebenso wie eine reine kristalline, beispielsweise oxalatbasierte Konversionsschicht, sowohl chemisch – also in Form chemischer Bindungen zwischen Kristallen und Oberfläche – als auch physikalisch, d.h. durch Adsorption, an die Oberfläche des metallischen Substrats gebunden ist, und nicht nur physikalisch wie dies für die erhältlichen nicht reaktiven Schmierstoffen der Fall ist.

Gelöst wurde obenstehende Aufgabe durch ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Vorbehandlung von metallischen Substraten für die Kaltumformung, bei dem ein umzuformendes metallisches Substrat nacheinander

1) vorzugsweise mechanisch oder chemisch gereinigt und anschließend gespült wird,
2) vorzugsweise gebeizt und anschließend gespült wird,
3) mit einem wasserbasierten, sauren, reaktiven Schmierstoff in Kontakt gebracht wird, der
    a) Oxalsäure,
    b) mindestens einen Beschleuniger, der Nitroguanidin und/oder mindestens eine Eisen(III)-Quelle umfasst, und
    c) mindestens einen Filmbildner, mindestens ein Wachs und/oder mindestens ein emulgiertes Schmieröl

    enthält, und
4) gegebenenfalls getrocknet wird,

wobei der mindestens eine Filmbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazol und/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyurethanen, Polyamiden, Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen,
wobei das mindestens eine Wachs ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen Wachsen und kationisch stabilisierten Wachsen, und
wobei das mindestens eine emulgierte Schmieröl ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus synthetischen Ölen, Mineralölen, pflanzlichen Ölen und tierischen Ölen.

Da die Applikation von Schmierstoffen in der Kaltumformindustrie durchaus in Tauchbädern erfolgt, hat man hier meist aus Sicherheitsgründen die Anforderung, dass entsprechende Schmierstoffzusammensetzungen nicht brennbar sind, d.h. einen Flammpunkt > 150 °C besitzen, und flüchtige organische Substanzen (VOC) deshalb weitestgehend vermieden werden.

Vorteilhafterweise ist der wasserbasierte kombinierte Behandlungsgang in Schritt 3 daher weitestgehend VOC-frei, d.h. dem reaktiven Schmierstoff in Schritt 3 werden keine VOC wie z.B. flüchtige Öle zugesetzt.

Definitionen:

Wenn vorliegend davon die Rede ist, dass das umzuformende metallisches Substrat „nacheinander" den aufgeführten Behandlungsschritten unterzogen wird, dann soll dies nicht ausschließen, dass vor, zwischen und/oder nach den aufgeführten Behandlungsschritten noch ein oder mehrere weitere Behandlungsschritte wie z.B. weitere Spülschritte durchgeführt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden jedoch keine weiteren vor der Kaltumformung stattfindenden Behandlungsschritte durchgeführt.

„Wasserbasiert" heißt vorliegend, dass die entsprechende Zusammensetzung, insbesondere der saure, reaktive Schmierstoff zu mehr als 35 Gew.-% aus Wasser besteht.

Ein „reaktiver Schmierstoff" ist gemäß vorliegender Erfindung ein Schmierstoff, der mit dem metallischen Substrat reagiert und so eine kombinierte Konversions- und Schmierstoffschicht auf diesem ausbildet.

Unter „Oxalsäure" sind im Sinne der vorliegenden Erfindung auch die einfach sowie zweifach deprotonierte Form der Oxalsäure zu verstehen.

Unter einer „Eisen(III)-Quelle" ist im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ein wasserlösliches Eisen(III)-Salz wie Eisen(III)-Nitrat zu verstehen. Auch ein wasserlösliches Eisen(II)-Salz in Kombination mit einem zur Erzeugung von Eisen(III)-Ionen geeigneten Oxidationsmittel ist jedoch als Eisen(III)-Quelle denkbar.

Ein „Filmbildner" ist vorliegend ein Homopolymer- oder Copolymer, bei dem die einzelnen Polymerketten physikalisch vernetzt sind und das viskoelastische Eigenschaften aufweist.

„(Meth)Acrylsäure" steht vorliegend für Methacrylsäure und/oder Acrylsäure, „(Meth)Acrylat" entsprechend für Methacrylat und/oder Acrylat.

Unter einem „Wachs" ist im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Stoff zu verstehen, der bei 20 °C knetbar, fest bis brüchig-hart ist, eine grobe bis feinkristalline Struktur aufweist, farblich durchscheinend bis opak, aber nicht glasartig ist, über 40 °C ohne Zersetzung schmilzt, wenig oberhalb des Schmelzpunktes leicht flüssig (wenig viskos) ist, eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit aufweist sowie unter leichtem Druck polierbar ist. Ist mehr als eine der oben aufgeführten Eigenschaften nicht erfüllt, ist der Stoff demnach kein Wachs. Vorzugsweise wird das Wachs im Sinne der vorliegenden Erfindung in wässriger Lösung durch nicht-ionische und/oder kationische Substanzen emulgiert.

Vorliegend kann ein „nicht-ionisches Wachs" insbesondere auch ein Wachs sein, das durch nicht-ionische Gruppen oder durch nicht-ionische Substanzen, wie z.B. Tenside, weiter bevorzugt durch nicht-ionische Substanzen, insbesondere durch nicht-ionische Tenside, im Sauren stabilisiert ist, sodass das Wachs in Form einer Wachsemulsion vorliegt.

Ein „kationisch stabilisiertes Wachs" ist vorliegend ein Wachs, das durch kationische Gruppen oder durch kationische Substanzen, wie z.B. Tenside, weiter bevorzugt durch kationische

Substanzen, insbesondere durch kationische Tenside, im Sauren stabilisiert ist, so dass das Wachs in Form einer Wachsemulsion vorliegt.

Unter einer „kombinierten Konversions- und Schmierstoffschicht" ist im Sinne der vorliegenden Erfindung zum einen eine im chemischen Sinne homogene Schicht gemeint, welche die Eigenschaften einer Konversionsschicht und einer Schmierstoffschicht in sich vereint. Es kann sich anderseits aber auch um eine Beschichtung handeln, die über oder nebeneinander chemisch heterogene Bereiche – also Bereiche mit einer Konversionsschicht und solche mit einer Schmierstoffschicht – aufweist.

Wenn vorliegend im Zusammenhang mit Gewichtskonzentrationen (g/l oder Gew.-%) von „berechnet als X" die Rede ist, wobei X jeweils eine bestimmte, konkret angegebene chemische Verbindung ist, ist dies folgendermaßen zu verstehen: Wenn eine alternative chemische Verbindung eingesetzt wird (nicht X), soll sie in einer solchen molaren Konzentration eingesetzt werden, wie sie sich für X unter Berücksichtigung seiner molaren Masse aus der jeweils konkret angegeben Gewichtskonzentration (g/l oder Gew.-%) berechnet.

Bei dem umzuformenden metallischen Substrat kann es sich beispielsweise um ein Band (dem Fachmann bekannt als „coil"), ein Blech, einen – gegebenenfalls vorgezogenen – Draht, einen Drahtbund, ein kompliziert geformtes Formteil, eine Hülse, ein Profil wie ein Hohl- oder Vollprofil, ein Rohr, eine Ronde, eine Scheibe, einen Stab, eine Stange, einen Zylinder, einen Butzen, einen Rohling oder um ein Halbzeug handeln. Unter einem Butzen versteht der Fachmann dabei eine Scheibe oder einen Abschnitt eines Drahtes, eines Drahtbundes oder einer Stange.

Das kalt umzuformende metallische Substrat kann grundsätzlich aus jedem metallischen Material bestehen. Vorzugsweise besteht es zum überwiegenden Teil, also zu mehr als 50 mol-% aus einem Metall oder einer Metalllegierung, das bzw. die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Eisen, Stahl, Aluminium, Aluminium-Legierungen, Kupfer, Kupfer-Legierungen, Magnesium, Magnesium-Legierungen, Titan und Titan-Legierungen. Weiter bevorzugt besteht das umzuformende metallische Substrat aus Eisenwerkstoffen wie Stahl, legierte Stähle oder rostfreie Stähle.

Im vorzugsweise durchgeführten Schritt 1 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das metallische Substrat zunächst mechanisch oder chemisch gereinigt. Die chemische Reinigung erfolgt dabei bevorzugt mittels Tauchens in ein wasserbasiertes, alkalisches Reinigungsbad für 10 bis 30 Minuten bei 70 bis 90 °C, die mechanische bevorzugt durch ein trockenes oder nasses Entzundern oder Strahlen.

Anschließend wird das metallische Substrat gespült. Die Spüle erfolgt hierbei vorzugsweise mittels deionisiertem Wasser oder Stadtwasser.

Im ebenfalls vorzugsweise durchgeführten Schritt 2 wird das metallische Substrat sodann gebeizt. Die Beize erfolgt dabei bevorzugt mittels Tauchens in ein wasserbasiertes, saures Beizbad für mehrere Sekunden bis 30 Minuten bei bis zu ca. 70 °C. Das Beizen erfolgt meist in – gegebenenfalls inhibierter – Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Es kann in einem Bad, aber auch in einer Kaskade von Bädern erfolgen.

Anschließend wird das metallische Substrat gespült. Die Spüle erfolgt hierbei vorzugsweise mittels deionisiertem Wasser oder Stadtwasser.

Als Komponente a) enthält der reaktive Schmierstoff in Schritt 3 des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt zwischen 2 und 500 g/l, besonders bevorzugt zwischen 5 und 100 und ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 g/l an Oxalsäure, jeweils berechnet als Oxalsäure-Dihydrat.

Die Oxalsäure wird dem reaktiven Schmierstoff dabei vorzugsweise als Oxalsäure-Dihydrat zugesetzt, welches günstiger und weniger hygroskopisch ist.

Der reaktive Schmierstoff in Schritt 3 enthält als Komponente b) mindestens einen Beschleuniger, der Nitroguanidin und/oder mindestens eine Eisen(III)-Quelle umfasst. Dabei liegt der Gehalt an Nitroguanidin bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 20 g/l, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 g/l und ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 5 g/l, während der Gehalt an Eisen(III) bevorzugt im Bereich von 0,0004 bis 2 g/l, besonders bevorzugt von 0,04 bis 2 g/l und ganz besonders bevorzugt von 0,4 bis 2 g/l, berechnet als Eisen(III)-Nitrat, liegt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält der reaktive Schmierstoff daher neben der Komponente c)

a) zwischen 2 und 500 g/l, bevorzugt zwischen 10 und 50 g/l an Oxalsäure, jeweils berechnet als Oxalsäure-Dihydrat, und
b) zwischen 0,01 bis 20 g/l, bevorzugt zwischen 1,0 und 5 g/l an Nitroguanidin und/oder zwischen 0,0004 bis 2 g/l, bevorzugt zwischen 0,4 und 2 g/l an Eisen(III), berechnet als Eisen(III)-Nitrat.

Vorzugsweise enthält der reaktive Schmierstoff als Komponente b) mindestens einen Beschleuniger, der mindestens eine Eisen(III)-Quelle umfasst. Die Anwesenheit einer Eisen(III)-Quelle hat den Vorteil, dass feinere Schichten, d.h. solche mit kleineren Kristallen (Durchmesser: ca. 3-5 µm) gebildet werden, wobei die Schichtbildung schneller verläuft, so dass kürzere Gaszeiten benötigt werden (weniger Gasentwicklung, weniger Material- und Chemieverlust). Eine besonders geeignete Eisen(III)-Quelle ist dabei aufgrund seiner besonders guten Löslichkeit, seiner leichten Verfügbarkeit sowie seiner guten Beschleunigerwirkung Eisen(III)-Nitrat.

Wenn die Komponente c) des reaktiven Schmierstoffs in Schritt 3 mindestens einen Filmbildner umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazol und/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyurethanen, Polyamiden, Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen, liegt der Gesamtgehalt dieser Filmbildner im reaktiven Schmierstoff bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 100 g/l, besonders bevorzugt von 0,5 bis 30 g/l und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 20 g/l.

Wenn die Komponente c) mindestens ein Wachs umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen Wachsen und kationisch stabilisierten Wachsen, liegt der Gesamtgehalt dieser Wachse im reaktiven Schmierstoff bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 300 g/l, besonders bevorzugt von 0,1 bis 150 g/l und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 70 g/l.

Wenn die Komponente c) mindestens ein emulgiertes Schmieröl umfasst, liegt der Gesamtgehalt an emulgiertem Schmieröl bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 30 Gew.-%, berechnet als reines Öl und bezogen auf den gesamten reaktiven Schmierstoff.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente c) des reaktiven Schmierstoffs in Schritt 3 mindestens einen Filmbildner, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazol und/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyurethanen, Polyamiden, Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen. Die Anwesenheit eines wie vorstehend beschriebenen Filmbildners hat den Vorteil, dass der resultierende Schmierfilm auf dem Substrat verankert wird und somit eine höhere Härte und Stabilität aufweist. Zudem ergibt sich ein homogeneres Schichtbild.

Gemäß einer ersten besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente c) nur mindestens einen Filmbildner, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazol und/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen, insbesondere bestehend aus Homo- und Copolymeren von Vinylpyrrolidon, aber keinen anderen Filmbildner. Die vorstehend genannten Filmbildner, insbesondere die Homo- und Copolymere von Vinylpyrrolidon, besitzen den Vorteil, besonders säurestabil zu sein, was dazu führt, dass der wasserbasierte, saure, reaktive Schmierstoffs in Schritt 3 bei den in Kaltumformprozessen üblicherweise auftretenden Temperaturen – auch bei sehr niedrigem pH-Wert im Bereich von 0,15 bis 1,5 und hohem Salzgehalt – in besonders geringem Maße zur Phasentrennung sowie zur Protonierung und Destabilisierung neigt, wenn nur mindestens einer dieser Filmbildner enthalten ist. Weiter bevorzugt liegt die gewichtsmittlere Molmasse des mindestens einen Filmbildners, insbesondere im Fall von Polyvinylpyrrolidon (beispielsweise erhältlich als Sokalan® K 17P, BASF, Deutschland), hierbei im Bereich von 1.000 bis 700.000 g/mol, besonders bevorzugt von 3.000 bis 300.000 g/mol und ganz besonders bevorzugt von 4.000 bis 47.500 g/mol.

Gemäß einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente c) mindestens einen Filmbildner, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen-Polypropylen-Copolymeren, Polyethylen- und Polypropylen-Homopolymeren, insbesondere Polyethylen-Homopolymeren, sowie Vinylamin-Vinylformamid-Copolymeren. Ganz besonders geeignet sind dabei Vinylamin-Vinylformamid-Copolymere, beispielsweise erhältlich als Lupamin® 9030 (BASF, Deutschland).

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente c) des reaktiven Schmierstoffs in Schritt 3 mindestens ein Wachs, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den nicht-ionischen Wachsen und den kationisch stabilisierten Wachsen. Die Anwesenheit eines wie vorstehend beschriebenen Wachses hat den Vorteil, dass es erst im geschmolzenen Zustand, d.h. während der Umformung einen Schmierfilm ausbildet. Dabei sind nicht-ionische Wachse bevorzugt, die jeweils durch mindestens ein nicht ionisches Tensid im Sauren stabilisiert sind, während kationisch stabilisierte Wachse bevorzugt sind, die jeweils durch mindestens ein

kationisches Tensid im Sauren stabilisiert sind. Der reaktive Schmierstoff in Schritt 3 enthält daher vorzugsweise mindestens ein nicht-ionisches oder kationisches Tensid. Dies gilt auch für die nachfolgenden besonders bevorzugten Ausführungsformen.

Gemäß einer ersten besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente c) nur mindestens ein Wachs, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen Wachsen und kationisch stabilisierten Wachsen, insbesondere bestehend aus kationisch stabilisierten Wachsen, aber kein anderes Wachs. Die vorstehend genannten Wachse, insbesondere die kationisch stabilisierten Wachse, besitzen den Vorteil, besonders säurestabil zu sein, was dazu führt, dass der wasserbasierte, saure, reaktive Schmierstoffs in Schritt 3 bei den in Kaltumformprozessen üblicherweise auftretenden Temperaturen – auch bei sehr niedrigem pH-Wert im Bereich von 0,15 bis 1,5 und hohem Salzgehalt – in besonders geringem Maße zur Phasentrennung sowie zur Protonierung und Destabilisierung neigt, wenn nur mindestens eines dieser Wachse enthalten ist. Besonders geeignet sind dabei wässrige Dispersionen von Polypropylen-Wachsen (z.B. Aquacer 1041, BYK, Deutschland) und/oder Wükonil O-33A (Süddeutsche Emulsions-Chemie GmbH, Deutschland) sowie Montanwachse (z.B. Licowax KST, Clariant, Deutschland).

Gemäß einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente c) mindestens ein nicht-ionisches Wachs, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischem Bienenwachsen, nicht-ionischem Polyethylenwachsen, nicht-ionischem HDPE-Wachsen und Montanwachsen und besonders bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischem Bienenwachsen (z.B. Aquacer 561, BYK, Deutschland), nicht-ionischem Polyethylenwachsen und nicht-ionischem HDPE-Wachsen (z.B. Aquacer 517, BYK, Deutschland). „HDPE“ steht dabei für High Density Polyethylen, welches aufgrund schwach verzweigte Polymerketten eine hohe Dichte, vorzugsweise zwischen 0,94 und 0,97 g/cm^3 aufweist.

Vorzugsweise umfasst das mindestens eine Wachs mindestens drei, weiter bevorzugt mindestens fünf Wachse mit unterschiedlichem Schmelzpunkt. Durch die daraus resultierende Abdeckung eines größeren Schmelzpunktbereichs von vorzugsweise mindestens 50 °C, weiter bevorzugt mindestens 65 °C schmelzen und schmieren die Wachse jeweils bei verschiedenen Umformtemperaturen, wodurch die Schmierleistung bei verschiedenen Umformansprüchen optimiert wird. Im Allgemeinen führt nämlich eine hohe Belastung während der Umformung zu einer höheren Temperatur, während eine niedrige Belastung eine niedrigere Temperatur mit sich bringt. Zudem können auf einem umzuformenden Teil auch lokal unterschiedliche Belastungen und somit Temperaturen auftreten.

Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente c) des reaktiven Schmierstoffs in Schritt 3 mindestens einen Filmbildner, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazol und/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyurethanen, Polyamiden, Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen, sowie mindestens ein Wachs, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den nicht-ionischen Wachsen und den kationisch stabilisierten Wachsen. Dergestalt werden sowohl sehr gut haftende und gleichmäßige als auch optimal schmierende Schichten erhalten. Dabei sind nicht-ionische Wachse bevorzugt, die jeweils durch mindestens ein nicht-ionisches Tensid im Sauren stabilisiert sind, während kationisch stabilisierte Wachse bevorzugt

sind, die jeweils durch mindestens ein kationisches Tensid im Sauren stabilisiert sind. Der reaktive Schmierstoff in Schritt 3 enthält daher vorzugsweise mindestens ein nicht-ionisches oder kationisches Tensid. Dies gilt auch für die nachfolgenden besonders bevorzugten Ausführungsformen.

Gemäß einer ersten besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente c) nur mindestens einen Filmbildner, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazol und/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen, insbesondere bestehend aus Homo- und Copolymeren von Vinylpyrrolidon, sowie nur mindestens ein Wachs, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen Wachsen und kationisch stabilisierten Wachsen, insbesondere bestehend aus kationisch stabilisierten Wachsen, aber keinen anderen Filmbildner und kein anderes Wachs. Die vorstehend genannten Filmbildner und Wachse besitzen den Vorteil, besonders säurestabil zu sein, was dazu führt, dass der wasserbasierte, saure, reaktive Schmierstoffs in Schritt 3 bei den in Kaltumformprozessen üblicherweise auftretenden Temperaturen – auch bei sehr niedrigem pH-Wert im Bereich von 0,15 bis 1,5 und hohem Salzgehalt – in ganz besonders geringem Maße zur Phasentrennung sowie zur Protonierung und Destabilisierung neigt, wenn nur diese Filmbildner und Wachse enthalten ist. Die oben beschriebene Kombination von mindestens drei, bevorzugt mindestens fünf Wachsen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt hat sich auch hier als vorteilhaft erwiesen.

Gemäß einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente c) mindestens einen Filmbildner, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen-Polypropylen-Copolymeren, Polyethylen- und Polypropylen-Homopolymeren, insbesondere Polyethylen-Homopolymeren, sowie Vinylamin-Vinylformamid-Copolymeren, bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Vinylamin-Vinylformamid-Copolymeren, sowie mindestens ein Wachs, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischem Bienenwachsen, nicht-ionischem Polyethylenwachsen und nicht-ionischem HDPE-Wachsen. Die oben beschriebene Kombination von mindestens drei, bevorzugt mindestens fünf Wachsen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt hat sich auch hier als vorteilhaft erwiesen.

Gemäß einer vierten bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente c) des reaktiven Schmierstoffs in Schritt 3 mindestens ein emulgiertes Schmieröl.

Das mindestens eine emulgierte Schmieröl ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus synthetischen Ölen, Mineralölen und pflanzlichen Ölen, weiter bevorzugt aus synthetischen Ölen und Mineralölen. Ein geeignetes Mineralöl ist beispielsweise Shell Gravex 913 (Shell, Niederlande).

Vorzugsweise weist das mindestens eine emulgierte Schmieröl eine Viskosität zwischen 20 und 1.000 mPas, insbesondere zwischen 50 und 800 mPas und besonders bevorzugt zwischen 100 und 600 mPas auf. Viskositäten in den vorgenannten Bereichen haben beispielsweise naphtenisch-aliphatische Grundöle.

Besonders geeignete Emulgatoren für das Emulgieren des mindestens einen Schmieröls sind nicht-ionische Tenside, weiter bevorzugt Fettalkoholalkoxylate und ganz besonders bevorzugt Fettalkoholethoxylate wie ZOSOLAT 1008/85 (Chemetall, Deutschland). Der Gesamtgehalt an Emulgator liegt dabei bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%.

Der reaktive Schmierstoff in Schritt 3 des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zusätzlich zu den Komponenten a), b) und c) noch mindestens ein Verdickungsmittel d), mindestens einen Entschäumer e), mindestens ein Pigment f), mindestens ein säurestabiles Tensid g) und/oder mindestens einen Korrosionsinhibitor h) enthalten, was bei bestimmten Anwendungen von Vorteil ist.

Besonders vorteilhafte Verdickungsmittel d) sind dabei solche auf Basis von Polysaccharid, Polysiloxan, Polyvinlyamid, d.h. Polyacrylamid oder Polyethylenglykol. Der Gesamtgehalt an Verdickungsmitteln d) liegt vorzugsweise im Bereich bis 100 g/l, weiter bevorzugt bis 10 g/l.

Besonders vorteilhafte Entschäumer e) sind dabei polymerbasierte, silikonfreie Entschäumer wie BYK-1711 (BYK, Deutschland) oder auf 3D-Silikon basierende Entschäumer wie Foam Ban MS-550 (Münzing, Deutschland). Der Gesamtgehalt an Entschäumern e) liegt vorzugsweise im Bereich bis 25 g/l, weiter bevorzugt bis 10 g/l. Durch den Beizangriff auf das metallische Substrat entwickeln sich Gase, welche – insbesondere in Anwesenheit mindestens eines säurestabilen Tensid g) – zu einem stabilen, sich auf dem Substrat niederlegenden Schaum führen können, was jedoch durch den Einsatz eines Entschäumers vermindert oder sogar verhindert werden kann.

Besonders vorteilhafte Pigmente f) sind dabei hexagonales Bornitrid, Graphit und Molybdänsulfid. Diese erleichtern den Kaltumformprozess besonders effektiv. Der Gesamtgehalt an Pigmenten f) liegt vorzugsweise im Bereich bis 500 g/l, weiter bevorzugt bis 50 g/l.

Besonders vorteilhafte säurestabile Tenside g) sind dabei Fettalkoholalkoxylate und ganz besonders bevorzugt Fettalkoholethoxylate wie ZOSOLAT 1008/85 (Chemetall, Deutschland). Der Gesamtgehalt an säurestabilen Tensiden g) liegt dabei bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%.

Die Anwesenheit eines emulgierten Schmieröls in Kombination mit einem Korrosionsinhibitor hat den Vorteil, dass die Korrosionsbeständigkeit des metallischen Substrats deutlich erhöht wird, wodurch das entsprechende umgeformte Teil länger gelagert werden kann.

Besonders vorteilhafte Korrosionsinhibitoren h) sind dabei Nonylphenoxyessigsäure (Irgacor® NPA, BASF, Deutschland), Bernsteinsäurehalbester (Irgacor® L 12, BASF, Deutschland) und Imidazolinderivate (Amine O, BASF, Deutschland). Der Gesamtgehalt an Korrosionsinhibitoren h) liegt vorzugsweise im Bereich bis 10 Gew.-%, weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-%.

Der pH-Wert des reaktiven Schmierstoffs in Schritt 3 liegt vorzugsweise unter 2,0, weiter bevorzugt im Bereich von 0,15 bis 1,5. Dies hat den Vorteil, dass der Beizangriff und somit die

Schichtbildung verstärkt wird. Beim In-Kontakt-Bringen mit dem metallischen Substrat liegt die Temperatur des reaktiven Schmierstoffs bevorzugt im Bereich von 60 bis 95 °C, besonders bevorzugt von 75 bis 90 °C und ganz besonders bevorzugt von 80 bis 85 °C.

Wird eine Temperatur in den vorgenannten Bereichen gewählt – insbesondere im ganz besonders bevorzugten Bereich – werden kombinierte Konversions- und Schmierstoffschichten erhalten, die besonders homogen und ausgezeichnet haftfest sind.

Der in Schritt 3 verwendete reaktive Schmierstoff hat sich dabei als besonders hitzestabil erwiesen. So bleibt der Schmierstoff selbst nach mehreren Stunden oder sogar Tagen bei einer Temperatur von 85 °C homogen, d.h. es kommt nicht zur Agglomeration und Ausfällung des c) mindestens einen Filmbildners, mindestens einen Wachses und/oder mindestens einen emulgierten Schmieröls.

Das In-Kontakt-Bringen des metallischen Substrats mit dem reaktiven Schmierstoff erfolgt vorzugsweise mittels Tauchens des Substrats in den Schmierstoff oder mittels Übergießens des Substrats mit dem Schmierstoff. Die Kontakt-, d.h. Behandlungszeit liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 40 Minuten, besonders bevorzugt von 5 bis 30 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 8 bis 20 Minuten.

Gegebenenfalls im Tauchbad anfallende Schlämme lassen sich wie bei einem Phosphatierbad durch einfache Filtration unter Wiedergewinnung des Bades entfernen.

Es ist von Vorteil, wenn durch das In-Kontakt-Bringen des metallischen Substrates mit dem reaktiven Schmierstoff in Schritt 3 keine Phosphatschicht auf dem metallischen Substrat abgeschieden wird, da sich im Falle einer nachträglichen Wärmebehandlung entsprechend sensitiver Bauteile wie beispielsweise dem Härten und Anlassen von Schrauben phosphorinduziert Delta-Ferrit bildet, welches sich nachteilig auf die Materialeigenschaften auswirken kann. Der reaktive Schmierstoff ist daher vorzugsweise im Wesentlichen phosphatfrei, d.h. ihr wird kein Phosphat zugesetzt.

Im Anschluss an Schritt 3 des erfindungsgemäßen Verfahrens sollte das metallische Substrat nicht gespült werden, da ansonsten die Gefahr besteht, den mindestens einen Filmbildner, das mindestens eine Wachs und/oder das mindestens eine emulgierte Schmieröl, welcher bzw. welches in Schritt 3 aufgebracht wurde, wieder abzuwaschen.

Schließlich kann das metallische Substrat noch in einem optionalen Schritt 4 getrocknet werden, bevor es einem Kaltumformprozess unterzogen wird. Im Allgemeinen kann die Trocknung bei wasserbasierten Schmierstoffen notwendig sein, um wasserbasierte Rückstände zu vermeiden, wenn die behandelten Umformkörper, wie z.B. Drahtbunde, eng gepackt sind. Der Fachmann spricht hier von einer „Zwangstrocknung". In Schritt 4 erfolgt die Trocknung vorzugsweise mittels Heißluft bei 100 bis 280 °C, was zu einem schnelleren und gleichmäßigeren Antrocknen der Schmierstoffschicht sowie einer Minimierung von Wasserrückstanden führt. In Schritt 4 ist dabei die Trocknung unter Zuhilfenahme eines Hilfsmittels wie z.B. von Heißluft oder eines Ofens gemeint nicht die Trocknung des – gegebenenfalls aus Schritt 3 noch heißen/warmen – metallischen Substrats an der Luft.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist grundsätzlich für alle möglichen Kaltumformprozesse geeignet, insbesondere für
- ein Gleitziehen (Zugdruckumformen) z.B. von geschweißten oder nahtlosen Rohren, Hohlprofilen, Vollprofilen, Drähten oder Stäben wie z.B. beim Drahtziehen oder Rohrziehen,
- ein Abstreckdrücken,
- ein Abstreckziehen (Umformen auf Endmaß) und/oder Tiefziehen z.B. von Bändern oder Blechen zu speziell tiefgezogenen Formkörpern oder von Hohlkörpern zu stärker verformten Hohlkörpern,
- ein Gewindewalzen und/oder Gewindeschlagen z.B. bei Muttern- oder Schrauben-Rohlingen,
- ein Pressen wie z.B. Kaltfließpressen (Druckumformen) z.B. von Hohlkörpern, Vollkörpern,
- ein Strangpressen sowie
- ein Kaltstauchen z.B. von Drahtabschnitten zu Verbindungselementen wie z.B. Muttern- oder Schrauben-Rohlingen.

Nach der Umformung können die mit dem erfindungsmäßen Verfahren behandelten metallischen Substrate gut gereinigt werden, d.h. die kombinierten Konversions- und Schmierstoffschichten können mittels alkalischer Reiniger, Säuren oder Beizen – wie sie auch im Falle einer Phosphatierung mit darüberliegendem Polymerschmierstoff eingesetzt werden – entfernt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein wasserbasierter, saurer, reaktiver Schmierstoff für die Kaltumformung von metallischen Substraten, der

a) Oxalsäure,

b) mindestens einen Beschleuniger, der Nitroguanidin und/oder mindestens eine Eisen(III)-Quelle umfasst, und

c) mindestens einen Filmbildner, mindestens ein Wachs und/oder mindestens ein emulgiertes Schmieröl

enthält,
wobei der mindestens eine Filmbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazol und/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyurethanen, Polyamiden, Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen,
wobei das mindestens eine Wachs ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen Wachsen und kationisch stabilisierten Wachsen, und
wobei das mindestens eine emulgierte Schmieröl ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus synthetischen Ölen, Mineralölen, pflanzlichen Ölen und tierischen Ölen.

Die vorteilhaften Ausgestaltungen dieses erfindungsgemäßen reaktiven Schmierstoffs wurden bereits vorstehend beim erfindungsgemäßen Verfahren ausgeführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Konzentrat, aus dem durch Verdünnen, insbesondere mit Wasser, und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes mit einer pH-Wert-modifizierenden Substanz der erfindungsgemäße reaktive Schmierstoff erhältlich ist.

Außerdem bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein vorbehandeltes metallisches Substrat, das mit dem vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

Das so erhältliche metallische Substrat weist eine kombinierte Konversions- und Schmierstoffschicht auf, deren mittels der Methode des gravimetrischen Ablösens bestimmtes Schichtgewicht im Bereich von 0,3 bis 15 g/m^2, bevorzugt von 0,3 bis 10 g/m^2, berechnet als Schmierstoffschicht, und im Bereich von 0,3 bis 30 g/m^2, bevorzugt von 1,5 bis 15 g/m^2, berechnet als Trenn-/Konversionsschicht, liegt.

Überraschenderweise wurde vorliegend gefunden, dass die kombinierte Schicht getrennt und individuell eingestellt werden kann. So ergibt eine längere Behandlungszeit in Schritt 3 des erfindungsgemäßen Verfahrens eine dickere Trenn-/Konversionsschicht, d.h. ein höheres Schichtgewicht berechnet als Trenn-/Konversionsschicht, während eine höhere Konzentration an Filmbildner/Wachs/emulgiertem Schmieröl, also der Komponente c) des erfindungsgemäßen reaktiven Schmierstoffs, zu einer dickeren Schmierstoffschicht, d.h. einem höheren Schichtgewicht berechnet als Schmierstoffschicht führt. Dergestalt lässt sich eine auf die jeweiligen Bedingungen der Kaltumformung maßgeschneiderte kombinierte Konversions- und Schmierstoffschicht erzeugen.

Durch die erhaltenen hohen Schichtgewichte sowie die chemisch-physikalische Haftung „überleben“ die kombinierten Konversions- und Schmierstoffschichten herkömmliche Kaltumformprozesse. So verbleiben mindestens 10 %, bevorzugt mindestens 15 %, besonders bevorzugt mindestens 20 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 23 % des Gesamtschichtgewichts (berechnet als Schmierstoffschicht und berechnet als Trenn-/Konversionsschicht zusammengenommen) noch auf einem vorbehandelten und vorgezogenen Hochkohlenstoffdraht, wenn dieser einer Umformsimulation auf der Ziehbank in einem Arbeitsgang, der eine Gesamtreduzierung des Durchmessers von mindestens 40 %, bevorzugt von mindestens 50 % und besonders bevorzugt von mindesten 55 % in vier Schritten umfasst, unterzogen wurde. Dabei berechnet sich die Gesamtreduzierung in % als [(Anfangsdurchmesser : Enddurchmesser) – 1] x 100. Hierdurch kann ein temporär hinreichenden Korrosionsschutz des umgeformten Substrats erreicht werden.

Schließlich ist Gegenstand vorliegender Erfindung noch die Verwendung eines mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen vorbehandelten metallischen Substrates in einem Kaltumformprozess, beispielsweise zur Herstellung von Rohren, Drähten, Verbindungselementen, Profilen, Dichtungs- oder Getriebeteilen.

Vorliegende Erfindung soll im Folgenden durch – als nicht einschränkend zu verstehende – Ausführungsbeispiele sowie Vergleichsbeispiele verdeutlicht werden.

Beispiele

Es wurden die sauren, reaktiven Schmierstoffe A bis I angesetzt, die neben Wasser noch die in **Tab. 1** aufgeführten Bestandteile enthielten.

Tabelle 1:

Angaben in Gew.-%	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Schmieröl	-	-	-	-	-	-	25	25	25
nicht-ionisches PE-Wachs	4,0	2,8	2,8	2,8	2,8	-	-	-	-
nicht-ionisches HDPE-Wachs	-	-	-	0,7	0,7	-	-	-	-
nicht-ionisches Canaubawachs	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-
nicht-ionisches Bienenwachs	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	-	-	-	-
kationisch stabilisiertes PP-Wachs	-	-	-	-	-	3	-	-	-
Wachs-Verbindung in Wükonil O-33A	-	-	-	-	-	0,9	-	-	-
Montanwachs	-	-	-	-	-	0,7	-	-	-
nicht-ionische/anionische PE-Primärdispersion	2,4	1,6	1,6	0,7	0,7	-	-	-	-
Vinylamin-Vinylformamid-Copolymer	0,48	0,16	0,16	0,16	0,16	-	-	-	-
Polyvinylpyrrolidon	-	-	-	-	-	0,9	-	-	-
Oxalsäure-Dihydrat	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	3,0	1,5	1,5	1,5
Nitroguanidin	0,125	0,125	-	0,125	-	-	0,125	0,125	0,125
Eisen(III)-Nitrat	-	-	0,06	-	0,06	0,06	-	-	-
pH-Wert	1,1	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	n.b.*	n.b.*	n.b.*

Tabelle 1 (Fortsetzung):

Angaben in Gew.-%	A	B	C	D	E	F	G	H	I
polymerbasierter, silikonfreier Entschäumer	-	0,25	0,25	0,25	0,25	-	-	-	-
3D-Silkon-Entschäumer	-	-	-	-	-	0,15	-	-	-
Fettalkohol mit 8 mol Ethylenoxid	-	-	-	-	-	-	2	2	2
Nonylphenoxyessigsäure	-	-	-	-	-	-	0,025	-	-
Bersteinsäurehalbester	-	-	-	-	-	-	-	0,025	-
Imadizonlinderivat	-	-	-	-	-	-	-	-	0,025

*) nicht bestimmt

Die reaktiven Schmierstoffe A bis E wurden jeweils unter Rühren auf verschiedene Temperaturen erhitzt und mehrere Stunden durchgehend bei der entsprechenden Temperatur gehalten. Bis zu einer Temperatur von 85 °C blieben die Schmierstoffe homogen, d.h. es kam zu keiner Agglomeration und Ausfällung der enthaltenen Wachse und Filmbildner. Dies war bei Schmierstoff D selbst nach über 14 Stunden und bei Schmierstoff E sogar nach mehr als 5 Tagen nicht der Fall. Als außerordentlich temperaturstabil hat sich allerdings der Schmierstoff F erwiesen. Hier kam es auch bei einer Temperatur von 95 °C nach mehr als 5 Tagen nicht zu einer Agglomeration und Ausfällung.

Verschiedene Stahlsubstrate wurden jeweils für 8 bis 10 Minuten bei 80 bis 85 °C in die reaktiven Schmierstoffe getaucht. Die Schaumentwicklung konnte dabei durch Zusatz des Entschäumers deutlich reduziert werden (Schmierstoffe B bis F gegenüber Schmierstoffen A und G bis I). Die Schichtgewichte der abgeschiedenen Schichten wurden – nach Trocknen des warmen Substrats an der Luft – für die Schmierstoffe B und E bis I mittels gravimetrischen Ablösens bestimmt.

Die Methode des gravimetrischen Ablösens wird wie folgt durchgeführt:

1) Die Oberfläche des vorbehandelten metallischen Substrats wird berechnet und dieses eingewogen.
2) Die Schmierstoffschicht wird im Lösemittel Xylol abgelöst.
3) Das metallische Substrat wird erneut eingewogen.
4) Die Trenn-/Konversionsschicht wird in 10-20 %-iger Natronlauge mit Triethylamin/EDTA abgelöst.
5) Das metallische Substrat wird erneut eingewogen.

Die Gewichtsdifferenz zwischen 1) und 3) bezogen auf die Oberfläche ergibt dabei das Schichtgewicht berechnet als Schmierstoffschicht, während die Gewichtsdifferenz zwischen 3) und 5) bezogen auf die Oberfläche das Schichtgewicht berechnet als Trenn-/Konversionsschicht ist.

Tab. 2 und **Tab. 3** zeigen die so ermittelten Schichtgewichte berechnet als Schmierstoffschicht (SG(S)) sowie berechnet als Trenn-/Konversionsschicht (SG(K)) jeweils in g/m^2 und als Durchschnittswerte von n = 3 (n.b. = nicht bestimmt).

Tabelle 2:

Schmierstoff/ Substrat	CRS		Butzen		Draht		Drahtbündel	
	SG(S)	SG(K)	SG(S)	SG(K)	SG(S)	SG(K)	SG(S)	SG(K)
B	2,1	7,2	4,9	9,8	3,3	7,4	n.b.	n.b.
E	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,6	12,3

Tabelle 3:

Schmierstoff/ Substrat	CRS*		HRS**	
	SG(S)	SG(K)	SG(S)	SG(K)
F	3,5	4,3	6,9	7,7
G	8	5	8	6
H	6	6	7	6
I	8	2	7	3

*) Cold-Rolled Steel sheet; **) Hot-Rolled Steel sheet

In allen Fällen konnte so die Abscheidung einer kombinierten Konversions- und Schmierstoffschicht nachgewiesen werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche des mit Schmierstoff E vorbehandelten Drahtbündels zeigten zudem eine homogene, geschlossene Schicht aus Oxalatkristallen.

Sämtliche kombinierte Konversions- und Schmierstoffschichten hafteten fest auf der Substratoberfläche und sorgten für einen guten temporären Korrosionsschutz.

Ein Hochkohlenstoffdraht der Qualität ST1375/1570 (Voestalpine, Österreich), wurde mit dem reaktiven Schmierstoff E wie oben beschrieben vorbehandelt. Der Durchmesser des Drahts wurde sodann auf einer Ziehbank in vier Schritten von 10,9 mm auf 7,0 mm reduziert (siehe **Tab. 4**). Es wurden dabei drei unterschiedliche Zuggeschwindigkeiten verwendet: 20 m/s, 40 m/s und 60 m/s. Bei allen Zuggeschwindigkeiten verlief die Umformung erfolgreich. Es traten keine Fehler wie z.B. Kratzer am gezogenen Draht auf. Die gemessene Zugkraft war jeweils vergleichbar zu konventionellen Polymerschmierstoffen. Die auftretenden Oberflächentemperaturen lagen unter 110 °C.

Tabelle 4:

Umformstufe	Durchmesser in mm		Reduzierung in %
	vorher	nachher	
1	10,9	9,8	19,2
2	9,8	8,8	19,4
3	8,8	7,9	19,4
4	7,9	7,0	21,5
Gesamtreduzierung			58,8

Die Schichtgewichte in g/m^2 wurden mittels gravimetrischen Ablösens wie oben beschrieben vor und nach der gesamten Umformung bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tab. 5** zusammengefasst (Durchschnittswerte von n = 4).

Tabelle 5:

Umformung	SG(S)	SG(K)
vorher	3,2	11,4
nachher	0,4	3,0

Vor der Umformung betrug das Gesamtschichtgewicht also ca. 15 g/m², wovon nach der Umformung noch ca. 3,5 g/m² übrig waren. D.h. es blieben ca. 25 % der Schicht erhalten.

Dementsprechend konnte zwar während der letzten Umformstufe beobachtet werden, dass die kombinierte Konversions- und Schmierstoffschicht sichtbar dünn wurde. Es kam jedoch nicht zur sichtbaren Freilegung der Substratoberfläche.

Ein Hochkohlenstoffdraht der Qualität ST1375/1570 (Voestalpine, Österreich), wurde mit dem reaktiven Schmierstoff F wie oben beschrieben vorbehandelt. Der Durchmesser des Drahts wurde sodann auf einer Ziehbank in vier Schritten von 11 auf 6,7 mm (Exp. I und Exp. II) sowie in zwei Schritten von 11 auf 7,4 mm (Exp. III) reduziert (siehe **Tab. 6**). Es wurden dabei drei unterschiedliche Zuggeschwindigkeiten verwendet, nämlich 30 m/s (Exp. I), 60 m/s (Exp. II) und 40 m/s (Exp. III), wobei der Durchmesser des Drahtes pro Umformstufe um 20 % (Exp. I und Exp. II) bzw. 35 % reduziert wurde. In allen Fällen verlief die Umformung erfolgreich. Es traten keine Fehler wie z.B. Kratzer am gezogenen Draht auf. Die gemessene Zugkraft war jeweils vergleichbar zu konventionellen Polymerschmierstoffen. Die auftretenden Oberflächentemperaturen lagen unter 110 °C.

Tabelle 6:

Exp./ Umformstufe	I und II		III	
	Durchmesser in mm			
	vorher	nachher	vorher	nachher
1	11	9,8	11	8,5
2	9,8	8,8	8,5	7,4
3	8,8	7,8	-	-
4	7,8	6,7	-	-

Die Schichtgewichte in g/m^2 wurden mittels gravimetrischen Ablösens wie oben beschrieben nach der gesamten Umformung bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tab. 7** zusammengefasst (SG(G) = Gesamtschichtgewicht).

Tabelle 7:

Exp.	SG(S)	SG(K)	SG(G)
I	3,2	3,8	7,0
II	3,4	5,2	8,6
III	2,7	3,6	6,3

Es verblieb also in jedem Fall noch eine kombinierte Konversions- und Schmierstoffschicht auf dem Substrat, die so dick war, dass noch weitere Umformstufen, d.h. Durchmesserreduktionen hätten durchgeführt werden können.

Ansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von metallischen Substraten für die Kaltumformung, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein metallisches Substrat nacheinander

1) vorzugsweise mechanisch oder chemisch gereinigt und anschließend gespült wird,
2) vorzugsweise gebeizt und anschließend gespült wird,
3) mit einem wasserbasierten, sauren, reaktiven Schmierstoff in Kontakt gebracht wird, der
   a) Oxalsäure,
   b) mindestens einen Beschleuniger, der Nitroguanidin und/oder mindestens eine Eisen(III)-Quelle umfasst, und
   c) mindestens einen Filmbildner, mindestens ein Wachs und/oder mindestens ein emulgiertes Schmieröl

   enthält, und
4) gegebenenfalls getrocknet wird,

wobei der mindestens eine Filmbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazol und/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyurethanen, Polyamiden, Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen,
wobei das mindestens eine Wachs ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen Wachsen und kationisch stabilisierten Wachsen, und
wobei das mindestens eine emulgierte Schmieröl ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus synthetischen Ölen, Mineralölen, pflanzlichen Ölen und tierischen Ölen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Komponente c) des reaktiven Schmierstoffs mindestens einen Filmbildner umfasst, bevorzugt nur mindestens einen Filmbildner, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazol und/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen, insbesondere bestehend aus Homo- und Copolymeren von Vinylpyrrolidon, aber keinen anderen Filmbildner.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass Komponente c) des reaktiven Schmierstoffs mindestens ein Wachs umfasst, bevorzugt nur mindestens ein Wachs, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen Wachsen und kationisch stabilisierten Wachsen, insbesondere bestehend aus kationisch stabilisierten Wachsen, aber kein anderes Wachs.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Wachs mindestens drei, weiter bevorzugt mindestens fünf Wachse mit unterschiedlichem Schmelzpunkt umfasst, wobei vorzugsweise ein Schmelzpunktbereichs von mindestens 50 °C, weiter bevorzugt mindestens 65 °C abgedeckt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Komponente c) des reaktiven Schmierstoffs mindestens ein emulgiertes Schmieröl umfasst.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der reaktive Schmierstoff mindestens einen Entschäumer e), bevorzugt mindestens einen polymerbasierten, silikonfreien Entschäumer enthält.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der reaktive Schmierstoff mindestens ein säurestabiles Tensid g), bevorzugt mindestens ein nichtionisches Tensid enthält.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der reaktive Schmierstoff mindestens einen Korrosionsinhibitor h), bevorzugt Nonylphenoxyessigsäure, Bernsteinsäurehalbester und/oder Imidazolinderivate enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der pH-Wert des reaktiven Schmierstoffs unter 2,0, bevorzugt im Bereich von 0,15 bis 1,5 liegt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperatur des reaktiven Schmierstoffs im Bereich von 60 bis 90 °C und ganz besonders bevorzugt von 80 bis 85 °C liegt.

11. Wasserbasierter, saurer, reaktiver Schmierstoff für die Kaltumformung von metallischen Substraten nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass er

a) Oxalsäure,
b) mindestens einen Beschleuniger, der Nitroguanidin und/oder mindestens eine Eisen(III)-Quelle umfasst, und
c) mindestens einen Filmbildner, mindestens ein Wachs und/oder mindestens ein emulgiertes Schmieröl

enthält,
wobei der mindestens eine Filmbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von Ethylen, Propylen, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, Vinylamin, Vinylformamid, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylimidazol und/oder Epoxid und deren Salzen sowie Polyurethanen, Polyamiden, Polyethyleniminen, Polyaminen und deren Salzen,
wobei das mindestens eine Wachs ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen Wachsen und kationisch stabilisierten Wachsen, und
wobei das mindestens eine emulgierte Schmieröl ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus synthetischen Ölen, Mineralölen, pflanzlichen Ölen und tierischen Ölen.

12. Konzentrat, aus dem durch Verdünnen, insbesondere mit Wasser, und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes mit einer pH-Wert-modifizierenden Substanz der reaktive Schmierstoff nach Anspruch 11 erhältlich ist.

13. Vorbehandeltes metallisches Substrat, **dadurch gekennzeichnet**, dass es eine kombinierte Konversions- und Schmierstoffschicht aufweist und mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 erhältlich ist.

14. Metallisches Substrat nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mittels der Methode des gravimetrischen Ablösens bestimmtes Schichtgewicht der kombinierten

Konversions- und Schmierstoffschicht im Bereich von 0,3 bis 15 g/m^2, berechnet als Schmierstoffschicht, und im Bereich von 0,3 bis 30 g/m^2, berechnet als Trenn-/Konversionsschicht, liegt.

15. Verwendung des metallischen Substrates nach Anspruch 13 oder 14 in einem Kaltumformprozess.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/053089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M 173/00(2006.01)i; ***C23C 22/46***(2006.01)i; ***C10M 173/02***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M; C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 1196467 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 08 July 1965 (1965-07-08) column 1, line 10 - column 2, line 29 example 1 claims 1-4	1,2,9,11-15
X	JP S5672090 A (NIHON PARKERIZING) 16 June 1981 (1981-06-16) abstract & Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 1981, No. 31, AN 1981-56084D, Retrieved from: DATABASE WPI [online] abstract & JP S5672090 A (NIHON PARKERIZING CO LTD) 16 June 1981 (1981-06-16)	1,2,9,11-13,15
X	JP S545847 A (NIPPON PACKAGING KK) 17 January 1979 (1979-01-17) abstract; claim 1 & Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 1979, No. 08, AN 1979-14809B, Retrieved from: DATABASE WPI [online] abstract & JP S545847 A (NIHON PARKERIZING CO LTD) 17 January 1979 (1979-01-17)	1,2,10-13,15

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 April 2020	**15 April 2020**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Handrea-Haller, M** Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 3290544 A1 (NIHON PARKERIZING [JP]) 07 March 2018 (2018-03-07)	1-3,5-8,11-13,15
A	page 6, paragraph 38-39 page 7, paragraph 44 page 13, paragraph 89 page 15, paragraph 99 - page 16, paragraph 107 page 17, paragraph 113 - page 18, paragraph 113 page 19; examples 11, 40; table 1 page 20; examples 43, 85; table 2	4
Y	EP 0232929 A1 (NIHON PARKERIZING [JP]) 19 August 1987 (1987-08-19) the whole document	1,10-13,15
Y	EP 0233503 A1 (NIHON PARKERIZING [JP]) 26 August 1987 (1987-08-26) the whole document	1,10-13,15
Y	WO 9416119 A1 (HENKEL CORP [US]; MIYAFUJI KAZUTOMO [JP] ET AL.) 21 July 1994 (1994-07-21) the whole document page 6, line 21 - page 8, line 2 page 8, lines 9-25 page 9; example No.c; table 2 page 10, line 1 - page 11, line 4; table 3 page 12, line 5 - page 14, line 20 page 15 - page 18; examples 7, 8, 23; table 9 claims 1-16	1,11-13,15
Y	DE 2125503 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG) 14 December 1972 (1972-12-14) the whole document	1,11-13,15
Y	US 2850417 A (HENRY JENKINS HERBERT ARTHUR ET AL) 02 September 1958 (1958-09-02) the whole document	1,11-13,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/053089

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
DE 1196467 B	08 July 1965	BE 614785 A	07 September 1962
		CH 411516 A	15 April 1966
		DE 1196467 B	08 July 1965
		GB 941090 A	06 November 1963
		LU 41296 A1	24 April 1962
		NL 125777 C	08 April 2020
		NL 275308 A	08 April 2020
JP S5672090 A	16 June 1981	NONE	
JP S545847 A	17 January 1979	JP S545847 A	17 January 1979
		JP S6019357 B2	15 May 1985
EP 3290544 A1	07 March 2018	CN 107709610 A	16 February 2018
		EP 3290544 A1	07 March 2018
		JP 6545520 B2	17 July 2019
		JP 2016204724 A	08 December 2016
		TW 201723161 A	01 July 2017
		US 2018320101 A1	08 November 2018
		WO 2016174924 A1	03 November 2016
EP 0232929 A1	19 August 1987	AT 51423 T	15 April 1990
		DE 3700933 A1	30 July 1987
		DE 3762053 D1	03 May 1990
		EP 0232929 A1	19 August 1987
		JP H0129872 B2	14 June 1989
		JP S62170484 A	27 July 1987
EP 0233503 A1	26 August 1987	DE 3701728 A1	30 July 1987
		EP 0233503 A1	26 August 1987
		JP S62174386 A	31 July 1987
WO 9416119 A1	21 July 1994	CA 2153331 A1	21 July 1994
		CN 1095116 A	16 November 1994
		EP 0746637 A1	11 December 1996
		JP 3193798 B2	30 July 2001
		JP H06212444 A	02 August 1994
		KR 940018479 A	18 August 1994
		WO 9416119 A1	21 July 1994
DE 2125503 A1	14 December 1972	BE 783032 A	01 September 1972
		DE 2125503 A1	14 December 1972
		FR 2138675 A1	05 January 1973
		IT 959748 B	10 November 1973
		SE 372778 B	13 January 1975
US 2850417 A	02 September 1958	DE 1136882 B	20 September 1962
		FR 1149885 A	02 January 1958
		GB 823373 A	11 November 1959
		US 2850417 A	02 September 1958

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/053089

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C10M173/00 C23C22/46 C10M173/02
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C10M C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 11 96 467 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 8. Juli 1965 (1965-07-08) Spalte 1, Zeile 10 - Spalte 2, Zeile 29 Beispiel 1 Ansprüche 1-4 -----	1,2,9, 11-15
X	JP S56 72090 A (NIHON PARKERIZING) 16. Juni 1981 (1981-06-16) Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 198131 Thomson Scientific, London, GB; AN 1981-56084D & JP S56 72090 A (NIHON PARKERIZING CO LTD) 16. Juni 1981 (1981-06-16) Zusammenfassung ----- -/--	1,2,9, 11-13,15

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. April 2020	15/04/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Handrea-Haller, M

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP S54 5847 A (NIPPON PACKAGING KK) 17. Januar 1979 (1979-01-17) Zusammenfassung; Anspruch 1 & DATABASE WPI Week 197908 Thomson Scientific, London, GB; AN 1979-14809B & JP S54 5847 A (NIHON PARKERIZING CO LTD) 17. Januar 1979 (1979-01-17) Zusammenfassung	1,2, 10-13,15

X	EP 3 290 544 A1 (NIHON PARKERIZING [JP]) 7. März 2018 (2018-03-07)	1-3,5-8, 11-13,15
A	Seite 6, Absatz 38-39 Seite 7, Absatz 44 Seite 13, Absatz 89 Seite 15, Absatz 99 - Seite 16, Absatz 107 Seite 17, Absatz 113 - Seite 18, Absatz 113 Seite 19; Beispiele 11, 40; Tabelle 1 Seite 20; Beispiele 43, 85; Tabelle 2	4

Y	EP 0 232 929 A1 (NIHON PARKERIZING [JP]) 19. August 1987 (1987-08-19) das ganze Dokument	1,10-13, 15

Y	EP 0 233 503 A1 (NIHON PARKERIZING [JP]) 26. August 1987 (1987-08-26) das ganze Dokument	1,10-13, 15

Y	WO 94/16119 A1 (HENKEL CORP [US]; MIYAFUJI KAZUTOMO [JP] ET AL.) 21. Juli 1994 (1994-07-21) das ganze Dokument Seite 6, Zeile 21 - Seite 8, Zeile 2 Seite 8, Zeilen 9-25 Seite 9; Beispiel No.c; Tabelle 2 Seite 10, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 4; Tabelle 3 Seite 12, Zeile 5 - Seite 14, Zeile 20 Seite 15 - Seite 18; Beispiele 7, 8, 23; Tabelle 9 Ansprüche 1-16	1,11-13, 15

Y	DE 21 25 503 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG) 14. Dezember 1972 (1972-12-14) das ganze Dokument	1,11-13, 15

Y	US 2 850 417 A (HENRY JENKINS HERBERT ARTHUR ET AL) 2. September 1958 (1958-09-02) das ganze Dokument	1,11-13, 15

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/053089

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1196467 B	08-07-1965	BE 614785 A	07-09-1962
		CH 411516 A	15-04-1966
		DE 1196467 B	08-07-1965
		GB 941090 A	06-11-1963
		LU 41296 A1	24-04-1962
		NL 125777 C	02-04-2020
		NL 275308 A	02-04-2020
JP S5672090 A	16-06-1981	KEINE	
JP S545847 A	17-01-1979	JP S545847 A	17-01-1979
		JP S6019357 B2	15-05-1985
EP 3290544 A1	07-03-2018	CN 107709610 A	16-02-2018
		EP 3290544 A1	07-03-2018
		JP 6545520 B2	17-07-2019
		JP 2016204724 A	08-12-2016
		TW 201723161 A	01-07-2017
		US 2018320101 A1	08-11-2018
		WO 2016174924 A1	03-11-2016
EP 0232929 A1	19-08-1987	AT 51423 T	15-04-1990
		DE 3700933 A1	30-07-1987
		DE 3762053 D1	03-05-1990
		EP 0232929 A1	19-08-1987
		JP H0129872 B2	14-06-1989
		JP S62170484 A	27-07-1987
EP 0233503 A1	26-08-1987	DE 3701728 A1	30-07-1987
		EP 0233503 A1	26-08-1987
		JP S62174386 A	31-07-1987
WO 9416119 A1	21-07-1994	CA 2153331 A1	21-07-1994
		CN 1095116 A	16-11-1994
		EP 0746637 A1	11-12-1996
		JP 3193798 B2	30-07-2001
		JP H06212444 A	02-08-1994
		KR 940018479 A	18-08-1994
		WO 9416119 A1	21-07-1994
DE 2125503 A1	14-12-1972	BE 783032 A	01-09-1972
		DE 2125503 A1	14-12-1972
		FR 2138675 A1	05-01-1973
		IT 959748 B	10-11-1973
		SE 372778 B	13-01-1975
US 2850417 A	02-09-1958	DE 1136882 B	20-09-1962
		FR 1149885 A	02-01-1958
		GB 823373 A	11-11-1959
		US 2850417 A	02-09-1958