

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 847**

51 Int. Cl.:

**C10M 169/04** (2006.01)

**C10N 10/02** (2006.01)

**C10N 10/04** (2006.01)

**C10N 20/06** (2006.01)

**C10N 30/08** (2006.01)

**C10N 40/24** (2006.01)

**C10N 50/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2007 E 07765571 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2032679**

54 Título: **Lubricante de altas temperaturas libre de grafito**

30 Prioridad:

**28.06.2006 DE 102006030113**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**01.04.2015**

73 Titular/es:

**CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG (100.0%)  
RHEINSTRASSE 27  
55257 BUDENHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**BUGNER, STEFFEN;  
GISKOW, RALF y  
SCHNEIDER, BERND**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 532 847 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Lubricante de altas temperaturas libre de grafito

La presente invención se refiere a un lubricante de altas temperaturas libre de grafito para el procesamiento de metales en caliente.

**5 Antecedentes de la invención**

En la conformación de metales en caliente, sobre todo del acero, dentro de un intervalo de temperaturas de 700-1.300°C se forman escamas sobre la superficie metálica calentada en la atmósfera. En el procesamiento del acero con rodillos calientes para fabricar tubos sin costuras, se perfora un material sólido y se forma un bloque hueco que, a continuación, se alarga en etapas posteriores del procedimiento con rodillos. En este caso, durante la transferencia al procedimiento de alargamiento, el riesgo de formación de escamas sobre la superficie metálica calentada del bloque hueco es especialmente alto. En las etapas posteriores del procedimiento con rodillos, esta precipitación de escamas puede dar lugar a defectos en el interior del tubo sin costura. Por este motivo, las escamas que precipitan se eliminan por medio de soplado con aire comprimido o un gas inerte. Adicionalmente, sobre la superficie interior de los bloques huecos se aplican las más diversas sustancias en forma de polvo a modo de agentes lubricantes o corrosivos. Ejemplos de estos agentes lubricantes o corrosivos contienen grafito, nitruro bórico, sulfuro de molibdeno, silicatos o fosfatos alcalino- térreos, así como sus mezclas.

Numerosos lubricantes para la conformación de metales en caliente contienen grafito debido a sus buenas propiedades lubricantes. No obstante, el grafito posee considerables inconvenientes como son, por ejemplo, la incorporación de carbón grafito a la superficie del metal trabajado, debido a la cual se pueden modificar la composición y las propiedades de la superficie metálica. Además, por razones de higiene laboral, el grafito no es adecuado, puesto que el polvo de grafito se pulveriza con facilidad hacia la atmósfera circundante y representa un riesgo para la salud de las personas que trabajan en las proximidades, debido a la inhalación de polvo de grafito.

Además, muchos lubricantes conocidos, a causa de sus propiedades físicas y sus tamaños de grano, no tienen buenos comportamientos de corrimiento o flujo. A menudo, un material grueso, con tamaños de grano grandes, dan lugar a un recubrimiento insuficiente e irregular de la superficie metálica y, en consecuencia, a una mala reducción de las escamas. Los materiales finamente granulados conocidos, con un tamaño de grano pequeño, por ejemplo menor que 50 µm, muestran a menudo tendencia a la aglomeración, en especial durante el almacenamiento, por lo que resulta difícil pulverizarlos sobre las superficies metálicas. Un tamaño de grano más reducido tendría la ventaja, sin embargo, de poder lograr una formación de capa mejor, si bien en composiciones conocidas de granulación fina, esta ventaja se anula una vez más por la fuerte tendencia a la aglomeración.

El documento DD 292678 A5 da a conocer un revestimiento para reducir la fricción en la conformación elástica o plástica de materiales metálicos, compuesto por una mezcla homogénea de sólidos de productos de conversión térmica, formada por una acción térmica a 250 hasta 1.600°C sobre una mezcla homogénea de (A) 0,02 a 28 partes en masa de sales de ácidos grasos, (B) 0,09 a 9,1 partes en masa de borato alcalino o de amonio, (C) 0,18 a 26 partes en masa de fosfato alcalino o de amonio, (D) 0,02 a 18 partes en masa de un compuesto polímero orgánico, y (E) 0,06 a 18 partes en masa de productos de reacción de los componentes A-C, formada en solución acuosa a un valor de pH >6,5 y a una temperatura <80°C.

**Tarea de la invención**

Por lo tanto, la tarea de la presente invención consistió en poner a disposición un lubricante de altas temperaturas con buenos comportamientos de corrimiento y flujo para la disolución de las escamas sobre superficies metálicas calentadas que, aplicado en forma de polvo, permita un buen revestimiento de la superficie metálica y que, tras un almacenamiento prolongado, tenga todavía buenas propiedades de corrimiento y flujo bajo las condiciones de fabricación, sin una aglomeración importante, evitando el uso de grafito.

**Descripción de la invención**

Según la invención, esta misión se resuelve por medio de un lubricante de altas temperaturas para el procesamiento de metales en caliente, compuesto por una mezcla de materiales finamente granulados, en donde la mezcla contiene al menos los componentes siguientes:

- a) un compuesto secundario y/o terciario de fosfato de calcio, seleccionado de hidroxiapatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ] y fosfato tricálcico [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ];
- b) un ácido graso o una sal de ácido graso,
- c) ácido bórico, una sal de ácido bórico (borato) y/o un mineral que contiene una sal de ácido bórico (borato), y
- d) polifosfato alcalino y/o pirofosfato alcalino y/o metafosfato alcalino, en una cantidad de 60 a 95% en peso en la mezcla,

en donde los componentes de la mezcla tienen un tamaño de grano de  $\leq 150 \mu\text{m}$  y el lubricante no contiene ninguna adición de grafito.

5 De manera sorprendente, se ha demostrado que la mezcla según la invención con los componentes a), b), c) y d) es especialmente apropiada como lubricante para el procesamiento de metales en caliente. Se entiende que el lubricante según la invención puede contener componentes adicionales, con la condición de que éstos no ejerzan una acción esencialmente perjudicial sobre las propiedades ventajosas deseadas.

10 Los compuestos secundarios y/o terciarios de fosfato de calcio han demostrado, sorprendentemente, ser agentes de corrimiento especialmente adecuados en un lubricante de altas temperaturas del tipo de la invención para el procesamiento de metales en caliente. El fosfato monocalcico no es apropiado porque produce aglomeración con la humedad del aire. El compuesto de fosfato de calcio del lubricante de altas temperaturas según la invención se selecciona de hidroxiapatita  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  y fosfato tricálcico  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ , en donde se prefiere de forma especial la hidroxiapatita.

15 La mezcla del lubricante de altas temperaturas según la invención contiene, además, un ácido graso o una sal de ácido graso en combinación con los componentes restantes. Sorprendentemente, se ha demostrado que mediante el uso de un ácido graso o una sal de ácido graso es posible reducir considerablemente la aglomeración del polvo finamente granulado, mejorando la resistencia al almacenamiento. Sin que la solicitante pretenda atenerse a ninguna teoría, se estima que el ácido graso o la sal de ácido graso se deposita sobre los granos de uno o varios de los componentes de la mezcla y de este modo evita o reduce la aglomeración de los granos, mantiene alejada la humedad de los granos y mejora de esta forma la resistencia al almacenamiento, así como los comportamientos de corrimiento o flujo del lubricante.

20 En una realización preferida del lubricante de altas temperaturas según la invención, el ácido graso o la sal de ácido graso se seleccionan de ácidos grasos saturados e insaturados con 6 a 26 átomos de carbono o sus sales. De manera especialmente preferida, el ácido graso o la sal de ácido graso se seleccionan de ácido caproico, ácido caprílico, ácido caprínico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido araquinoico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido eicosenoico, ácido erúcido, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido clupanodónico o sus sales. De forma muy especialmente preferida, el ácido graso o la sal de ácido graso es ácido esteárico o sus sales, en particular estearato de magnesio. Condición previa para esta selección es que el ácido graso o la sal de ácido graso se encuentren en estado sólido a una temperatura  $>30^\circ\text{C}$ .

30 El lubricante de altas temperaturas según la invención contiene como componente adicional ácido bórico, una sal de ácido bórico (borato) y/o un mineral que contiene una sal de ácido bórico (borato). Se prefieren en particular el ácido bórico  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ , bórax  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ , otros boratos sódicos tales como  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (anhidro), metaborato sódico  $[\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  y anhídrido de ácido bórico  $[\text{B}_2\text{O}_3]$ . El empleo según la invención de ácido bórico, una sal de ácido bórico (borato) y/o un mineral que contiene una sal de ácido bórico (borato), mejora la distribución regular del lubricante sobre la superficie metálica y reduce la formación de escamas. A las temperaturas elevadas del procesamiento del metal, el lubricante de altas temperaturas forma una masa fundida.

35 El lubricante de altas temperaturas según la invención contiene como componente adicional polifosfatos alcalinos y/o pirofosfatos alcalinos y/o metafosfatos alcalinos, preferiblemente de sodio o potasio. Se prefieren de forma muy especial pirofosfato disódico  $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ , pirofosfato trisódico  $[\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$ , pirofosfato tetrasódico  $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]$ , tripolifosfato sódico  $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ , trimetafosfato sódico  $[(\text{NaPO}_3)_3]$ , polifosfato sódico  $[(\text{NaPO}_3)_n]$ , pirofosfato dipotásico  $[\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ , pirofosfato tripotásico  $[\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$ , pirofosfato tetrapotásico  $[\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7]$ , tripolifosfato potásico  $[\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ , trimetafosfato potásico  $[(\text{KPO}_3)_3]$  y/o polifosfato potásico  $[(\text{KPO}_3)_n]$  y, de la forma más preferida, tripolifosfato sódico  $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ . Se ha demostrado que el uso de un polifosfato y/o de un pirofosfato y/o de un metafosfato en la mezcla del lubricante de altas temperaturas según la invención contribuye de manera ventajosa, entre otras acciones, a la disolución de las escamas.

40 En el lubricante de altas temperaturas según la invención, los componentes de la mezcla tienen un tamaño de grano medio de  $\leq 150 \mu\text{m}$ . Es preferible un tamaño de grano medio de los componentes de la mezcla de  $\leq 100 \mu\text{m}$  y, de forma especialmente preferida, de  $\leq 50 \mu\text{m}$ . Debido a los reducidos tamaños de grano medios de la mezcla según la invención, se mejoran considerablemente los comportamientos de corrimiento y flujo del lubricante de altas temperaturas según la invención con respecto a lubricantes conocidos, se facilita la aplicación por aerosol del polvo sobre las superficies y se garantiza la formación de una capa o recubrimiento mejor y más regular sobre la superficie metálica. Al mismo tiempo, a través de la combinación de los componentes según la invención de la mezcla se evita o se reduce la aglomeración que aparece normalmente con los lubricantes con tamaños de grano reducidos según el estado de la técnica y que ha dado lugar a inconvenientes considerables.

45 Adicionalmente, es preferible que los componentes de la mezcla del lubricante de altas temperaturas según la invención tengan un tamaño de grano medio de  $\geq 3 \mu\text{m}$ , preferiblemente  $\geq 10 \mu\text{m}$  y, de forma especialmente preferida, de  $\geq 15 \mu\text{m}$ . Se ha puesto de manifiesto que tamaños de grano medios excesivamente bajos son, por una parte, muy costosos, cuya fabricación implica costes relativamente elevados y, por otra parte, incrementan nuevamente la

tendencia a experimentar aglomeración. Por consiguiente, un tamaño de grano medio en el intervalo de 20 a 50  $\mu\text{m}$  ha demostrado ser óptimo.

5 En una realización preferida del lubricante de altas temperaturas según la invención, el compuesto secundario o terciario de fosfato de calcio a) está contenido en la mezcla en una cantidad de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso y, de forma especialmente preferida, de 1 a 5% en peso.

En otra realización preferida del lubricante de altas temperaturas según la invención, el ácido graso o la sal de ácido graso b) están contenidos en la mezcla en una cantidad de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso y, de forma especialmente preferida, de 3 a 7% en peso.

10 En una realización preferida adicional del lubricante de altas temperaturas según la invención, el ácido bórico, la sal de ácido bórico (borato) y/o el mineral que contiene una sal de ácido bórico (borato) c) están contenidos en la mezcla en una cantidad de 5 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso y, de forma especialmente preferida, de 15 a 20% en peso.

15 En otra realización preferida del lubricante de altas temperaturas según la invención, el polifosfato y/o pirofosfato y/o metafosfato d) están contenidos en la mezcla en una cantidad de 70 a 85% en peso y, de forma especialmente preferida, de 75 a 80% en peso.

Comportamiento al almacenamiento, formación de aglomerados y absorción de humedad

20 Para examinar la tendencia a la aglomeración bajo condiciones de fabricación, se llevaron a cabo ensayos de almacenamiento de diferentes mezclas bajo condiciones de fabricación. A tal efecto, se almacenaron muestras de 150 g en el armario climatizado (tipo 382/15 de la Compañía Feutron) a 30°C y humedad relativa atmosférica de 80% constantes durante 0 h, 67 h y 96 h y, a continuación, se estudiaron la formación de aglomerados (capacidad de corrimiento) en un tamizado de comprobación, así como la absorción de humedad basada en el incremento de peso con respecto al peso original.

25 Solamente la evaluación conjunta de los comportamientos al almacenamiento y de corrimiento de una mezcla determinada permite establecer su calidad y adecuación bajo condiciones de fabricación. Los resultados del análisis de diversas mezclas se muestran en la Tabla 1.

Determinación del tamaño de grano

30 La determinación del tamaño de grano medio de la mezcla o de los componentes de la mezcla del lubricante de altas temperaturas según la invención se lleva a cabo con un granulómetro láser Cilas, Modelo 715/920 de la Compañía Cilas U.S. Inc. En 2-propanol se suspenden muestras de aproximadamente 80 mg y la medición se efectúa un minuto después de preparar la suspensión, siguiendo las instrucciones del fabricante.

35

40

45

Tabla 1. Capacidad de corrimiento y absorción de humedad después de diferentes tiempos de almacenamiento, bajo condiciones de fabricación

Muestra nº	Composición (% en peso)	Duración de almacenamiento bajo condiciones de fabricación: 30°C, humedad rel. 80%	Residuo del tamizado Ancho de malla o poro 250 µm 1) (%) de peso	Absorción de humedad (%) de peso
1	82% tripolifosfato sódico 18% ácido bórico (polvo técnico) (según el estado de la técnica)	0 h	5	0
		67 h	89	17
		96 h	87	20
2	74% tripolifosfato sódico 16% ácido bórico (polvo técnico) 5% fosfato tricálcico 5% estearato de magnesio	0 h	2	0
		67 h	67	11
		96 h	57	11
3	72% tripolifosfato sódico 16% ácido bórico (polvo técnico) 10% fosfato tricálcico 2% estearato de magnesio	0 h	3	0
		67 h	73	12
		96 h	71	10
4	72% tripolifosfato sódico 16% ácido bórico (polvo técnico) 2% fosfato tricálcico 10% estearato de magnesio	0 h	4	0
		67 h	59	12
		96 h	53	8
5	74% tripolifosfato sódico 16% bórax (polvo técnico) 5% fosfato tricálcico 5% estearato de magnesio	0 h	16	0
		67 h	14	8
		96 h	13	13

<sup>1)</sup> Condiciones del tamizado: Cantidad de muestra: 2 g + cantidad de absorción de humedad; amplitud de vibración: 1 parte de escala; duración de vibración: 70 seg.

5

10

15

20

## REIVINDICACIONES

1. Lubricante de altas temperaturas para el procesamiento de metales en caliente, compuesto por una mezcla de materiales finamente granulados, en donde la mezcla contiene al menos los componentes siguientes:

- 5 a) un compuesto secundario y/o terciario de fosfato de calcio, seleccionado de hidroxiapatita  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  y fosfato tricálcico  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ ;
- b) un ácido graso o una sal de ácido graso,
- c) ácido bórico, una sal de ácido bórico (borato) y/o un mineral que contiene una sal de ácido bórico (borato), y
- 10 d) polifosfato alcalino y/o pirofosfato alcalino y/o metafosfato alcalino, en una cantidad de 60 a 95% en peso en la mezcla,

y en donde los componentes de la mezcla tienen un tamaño de grano medio de  $\leq 150 \mu\text{m}$  y el lubricante no contiene ninguna adición de grafito.

- 15 2. Lubricante de altas temperaturas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente c) se selecciona de ácido bórico  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ , bórax  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ , boratos sódicos tales como  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (anhidro), metaborato sódico  $[\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  y anhídrido de ácido bórico  $[\text{B}_2\text{O}_3]$  y sus mezclas.

- 20 3. Lubricante de altas temperaturas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente d) se selecciona de polifosfatos y/o pirofosfatos y/o metafosfatos de sodio o potasio y, de forma especialmente preferida, de pirofosfato disódico  $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ , pirofosfato trisódico  $[\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$ , pirofosfato tetrasódico  $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]$ , tripolifosfato sódico  $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ , trimetafosfato sódico  $[(\text{NaPO}_3)_3]$ , polifosfato sódico  $[(\text{NaPO}_3)_n]$ , pirofosfato dipotásico  $[\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ , pirofosfato tripotásico  $[\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$ , pirofosfato tetrapotásico  $[\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7]$ , tripolifosfato potásico  $[\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ , trimetafosfato potásico  $[(\text{KPO}_3)_3]$ , polifosfato potásico  $[(\text{KPO}_3)_n]$  o sus mezclas, en donde el componente d) es de la forma más preferida tripolifosfato sódico  $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ .

- 25 4. Lubricante de altas temperaturas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido graso o la sal de ácido graso se seleccionan de ácidos grasos saturados e insaturados con 6 a 26 átomos de carbono, o sus sales, preferiblemente de ácido caproico, ácido caprílico, ácido caprínico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido araquinoico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido eicosenoico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido clupanodónico o sus sales, con la condición de que el ácido graso o la sal de ácido graso estén en forma sólida a una temperatura  $> 30^\circ\text{C}$ .
- 30

5. Lubricante de altas temperaturas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido graso o la sal de ácido graso es ácido esteárico o una sal del mismo.

- 35 6. Lubricante de altas temperaturas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto secundario o terciario de fosfato de calcio a) está contenido en la mezcla en una cantidad de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso y, de forma especialmente preferida, de 1 a 5% en peso.

7. Lubricante de altas temperaturas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido graso o la sal de ácido graso b) están contenidos en la mezcla en una cantidad de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso y, de forma especialmente preferida, de 3 a 7% en peso.

- 40 8. Lubricante de altas temperaturas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido bórico, la sal de ácido bórico (borato) y/o el mineral que contiene una sal de ácido bórico (borato) están contenidos en la mezcla en una cantidad de 5 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso y, de forma especialmente preferida, de 15 a 20% en peso.

- 45 9. Lubricante de altas temperaturas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polifosfato y/o pirofosfato y/o metafosfato d) están contenidos en la mezcla en una cantidad de 70 a 85% en peso y, de forma especialmente preferida, de 75 a 80% en peso.

10. Lubricante de altas temperaturas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los componentes de la mezcla tienen un tamaño de grano medio de  $\leq 100 \mu\text{m}$ , preferiblemente  $\leq 50 \mu\text{m}$ .

- 50 11. Lubricante de altas temperaturas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los componentes de la mezcla tienen un tamaño de grano medio de  $\geq 3 \mu\text{m}$ , preferiblemente  $\geq 10 \mu\text{m}$  y, de forma especialmente preferida,  $\geq 15 \mu\text{m}$ .