

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 839**

51 Int. Cl.:

C21D 1/56 (2006.01)

C21D 1/58 (2006.01)

C10M 163/00 (2006.01)

C10M 105/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2012 E 12196309 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2740807**

54 Título: **Composición sintética de fluido de temple**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2015

73 Titular/es:

A. & A. FRATELLI PARODI S.R.L. (100.0%)
Via Valverde 53
16014 Campomorone, IT

72 Inventor/es:

PARODI, AUGUSTO;
MARINI, LEANDRO;
MATTA, FELICE y
BIANCHI, SIMONE

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 550 839 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

Composición sintética de fluido de temple

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una nueva composición sintética de fluido de temple usada en el tratamiento térmico de metales, que comprende una mezcla de aceites sintéticos, y al uso de la misma.

10

Estado de la materia

Una técnica de temple apropiada siempre ha sido una parte extremadamente importante del proceso de tratamiento térmico de los metales. Piezas caras tratadas de alto valor podrían resultar dañadas si se presta atención insuficiente al procedimiento y medios de temple apropiados. La elección de las condiciones operativas del temple es, por tanto, esencial en vista de las características estructurales y los objetivos tecnológicos que tienen que alcanzarse.

15

La selección de un agente de temple está principalmente gobernada por las especificaciones del procesamiento, las propiedades físicas requeridas y la microestructura requerida. Debido al versátil rendimiento del temple, el aceite es el medio de temple más ampliamente usado, solo junto con el agua. Se estima que la necesidad mundial de aceite de temple hoy en día es entre 50 millones y 100 millones de galones por año.

20

Entre los diversos medios de temple, el aceite continúa estando favorecido debido a su mecanismo de temple y las curvas de refrigeración son muy adecuadas para los diagramas de TTT (tiempo, temperatura y transformación) y CCT (transformación por enfriamiento continuo) de muchos tipos de acero.

El temple de acero en medio líquido consiste en tres etapas distintas de enfriamiento: la fase vapor, ebullición nucleada y la etapa convectiva. En la primera etapa, se forma una atmósfera de vapor inmediatamente tras el temple. Esta atmósfera tiene un efecto aislante, y la transferencia de calor en esta etapa es lenta ya que es principalmente mediante radiación. A medida que disminuye la temperatura, la atmósfera de vapor se vuelve inestable y colapsa, iniciándose la etapa de ebullición nucleada.

25

La eliminación de calor es la más rápida en esta etapa, debido al calor de vaporización, y continúa hasta que la temperatura superficial disminuye por debajo del punto de ebullición del medio de temple. El enfriamiento adicional tiene lugar principalmente mediante convección y algo de conducción.

30

Durante el proceso de temple, hay dos tipos de tensiones implicadas: tensiones térmicas debido al rápido enfriamiento y tensiones de transformación debidas al aumento en el volumen de la microestructura de austenita a martensita. Aquellas tensiones pueden producir excesiva distorsión o incluso fisuras. Sin embargo, el aceite tiene una respuesta al enfriamiento deseable única minimizando aquellos efectos. Por consiguiente, continuará usándose aceite para el temple, en tanto que sea asequible.

35

Para la aplicación en baños térmicos hay varios tipos de aceites de temple adecuados para aceros con templabilidad de baja a alta. Gracias a las propiedades de estos aceites, es posible templar también en el intervalo martensítico de temperatura - es decir, en un intervalo entre 160 y 250 °C - con distorsión mínima, mientras que todavía se obtienen las propiedades deseadas en piezas metálicas.

40

Además de la templabilidad, la selección de una formulación de aceite depende de la geometría y el espesor de las piezas, y el grado de distorsión que puede tolerarse. Por ejemplo, se requiere aceite caliente para piezas más pequeñas con alta templabilidad para lograr las propiedades mecánicas deseadas con distorsión mínima.

Están disponibles aceites de temple con puntos de inflamación que oscilan de 130 °C a 290 °C. La temperatura de operación del aceite en un tanque de temple abierto normalmente es al menos 65 °C por debajo de su punto de inflamación. Cuando el tanque de temple es operado bajo una atmósfera protectora, puede usarse aceite a hasta 10 °C por debajo del punto de inflamación. El intervalo de operación de los aceites de temple de un baño térmico normalmente es de 10 °C a 230 °C.

45

Una menor temperatura de operación es en cualquier caso útil en minimizar la degradación térmica del aceite.

Originalmente, se usó aceite sin ningún aditivo. Era de enfriamiento lento y susceptible a la oxidación. Se llevó a cabo una investigación para vencer estas limitaciones añadiendo ciertos aditivos químicos al aceite. Además, el objetivo era hacer el temple en aceite más fiable y uniforme, y controlar la fase vapor empezando el estado de ebullición nucleada antes. Por consiguiente, el término "aceite rápido" se aplica a aceite con tales aditivos. Algunos aceites también tienen aditivos que prolongan la etapa de ebullición nucleada para lograr un temple más profundo

50

para algunos aceros. También están disponibles aceites especialmente formulados para operaciones de tratamiento a vacío.

5 El uso de mezclas de aceites vegetales C21D1/56, 1/58 para fines de temple se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente WO2004/099450 que desvela una composición de aceite de temple vegetal y sustancias aditivas que deben lograr la estabilización de las propiedades químicas y tecnológicas de las mezclas.

10 Sin embargo, aunque los beneficios del uso de aceites vegetales son diversos, específicamente, seguridad, eliminación y disponibilidad, todavía hay algunas cuestiones referentes a la eficacia metalúrgica y propiedades químicas y físicas específicas de la mezcla usada. En particular, una mezcla vegetal logra generalmente obtener un enfriamiento rápido controlado del metal tratado, pero esto conduce a un porcentaje considerablemente alto de fisuras y deformaciones en la estructura metálica interna debido a la diferencia entre su temperatura superficial e interna durante el temple. Además, la naturaleza vegetal del aceite presenta muchos inconvenientes debido a las diversas sustancias contenidas originalmente en el aceite, que tiende rápidamente a degradarse y necesita regenerarse.

15 Alcance de la invención

El alcance de la presente invención es, por tanto, proporcionar una composición fluida para procesos de temple que permita lograr un proceso de temple controlado durante el cual pueda realizarse el proceso de enfriamiento rápidamente, pero sin afectar la estructura del metal tratado.

20 Otro objetivo de la invención también es una composición de fluido de temple con buena estabilidad y biodegradabilidad.

Otro objetivo de la invención es proporcionar una composición de temple fluida que permita lograr una alta recuperación de tanto el material de temple como el metal templado después de cada uso.

Todavía otro objetivo de la invención es proporcionar una composición de temple que no necesite una regeneración en línea debido a la degradación y formación de subproductos no deseados.

25 Descripción de la invención

Una solución a los problemas anteriormente citados se facilita por la materia de la reivindicación 1.

La composición sintética de fluido de temple según la presente invención se prepara por esterificación de:

(a) al menos un alcohol sintético y

(b) una mezcla que comprende

- 30
- del 65 al 85% en peso/peso de ácido oleico
 - del 6 al 10% en peso/peso de ácido linoleico
 - del 0 al 3% en peso/peso de ácido esteárico y
 - del 0 al 3,8% en peso/peso de ácido palmítico
- 35
- 1,5 al 6% en peso/peso de una mezcla que comprende ácido mirístico, palmitoleico, margarínico, margaroleico, α -linoleico, araquídico, eicosenoico, behénico y erúcico.

Se ha encontrado que los mejores resultados en términos de las propiedades metalúrgicas, junto con la estabilidad química y física, pueden obtenerse cuando el alcohol sintético se selecciona de trioleato de trimetilolpropano, tetraoleato de pentaeritritol y dioleato de neopentilglicol. Esta composición no implica el uso de aceites vegetales naturales, de manera que se han evitado todos los problemas citados estrictamente relacionados con su uso.

40 A pesar de ser un producto sintético, el objetivo de la presente invención es particularmente adecuado como composición de fluido de temple con bajo impacto medioambiental y también se caracteriza por una alta biodegradabilidad y no toxicidad.

45 En cuanto a los aceites de temple de origen vegetal, la composición resulta transparente y clara, evitando así la formación de la "ceniza de depósito", que siempre queda sobre el metal después de la inmersión en baños de aceite mineral. Esta capa no solo afecta el brillo y la limpieza de la superficie metálica, sino que también es difícil de eliminar de la superficie metálica. Sin embargo, la eliminación de los baños de aceite mineral de las superficies metálicas templadas siempre requiere el empleo de detergentes específicos que pertenecen a la familia del éter de alquilpolietilenglicol.

Dichos detergentes no son necesarios si se usa la composición de la presente invención, que puede eliminarse fácilmente de las piezas metálicas sin la necesidad de métodos de lavado adicionales después del tratamiento térmico.

- 5 La composición sintética según la presente invención es térmicamente muy estable. Sin embargo, como medida preventiva para asegurar prácticamente el 100% del valor de recuperación, pueden usarse diferentes aditivos estabilizantes. Aquellos aditivos son muy conocidos en la técnica y pueden elegirse de entre el grupo que consiste en octil-butil-difenilamina, sales de ácidos de sulfonato de cadena larga, derivados de fenoles y benzotriazoles como la N,N-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina y la N,N-bis(2-etilhexil)-5-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina.
- 10 Pretenden estabilizar la composición sin comprometer las características químicas y físicas de la mezcla de aceite y en conformidad con las principales propiedades del fluido, es decir, la biodegradabilidad y el bajo impacto toxicológico. Evitando completamente la degradación térmica y añadiendo compuestos estabilizantes, el fluido ofrece así un valor de recuperación del 100% con relación a la recuperación del aceite y el efecto tecnológico del temple sobre los metales.
- 15 En realidad, el baño puede reutilizarse sin la necesidad de ser regenerado, ni *in situ* ni en una planta separada, evitando de esta forma cualquier coste medioambiental. Gracias a la "vida" indudablemente más larga de la presente composición de temple en comparación con la previa de naturaleza vegetal y debido a la propiedad de siempre preservar sus cualidades iniciales, el producto desvelado en la presente solicitud representa el mejor medio posible en el campo del temple de metales.
- 20 Además, la composición fluida de la presente invención permite obtener un alto rendimiento en cuanto al número de metales templados y sus cualidades físicas resultantes: en el caso de un baño de aceite vegetal, la máxima recuperación obtenible, es decir, la máxima cantidad de metal templado resultante sin deformaciones, fisuras u otras deficiencias es aproximadamente del 96%. Empleando la presente composición de aceite de temple como baño de temple, este valor aumenta hasta el 99,9%.

25

Ejemplos comparativos

Como se ha mencionado previamente, la composición sintética según la presente invención muestra ventajas particulares cuando se compara con productos de temple de origen vegetal. Aquellas ventajas serán más evidentes por la siguiente comparación, que se basa en las principales propiedades químicas y tecnológicas de aquellos dos baños. Los siguientes ejemplos tienen una pura naturaleza explicativa y deben, por tanto, interpretarse sin ninguna restricción al concepto inventivo general de la presente invención.

30

1. Estabilidad a la oxidación y reproducibilidad del comportamiento del baño

La siguiente tabla muestra la mejor estabilidad a la oxidación y la mayor fiabilidad de procedimiento de la presente composición sintética en comparación con dos aceites de temple vegetales que se han desvelado en el documento WO2004/099450. En particular, las pruebas se han realizado empleando una composición de temple según la presente invención resultante del empleo de trioleato de trimetilpropano (TMP), tetraoleato de pentaeritritol (PE) y dioleato de neopentilglicol (NPG) como alcohol reactante.

35

Tiempo de oxidación [hora]	Propiedades	Aceite vegetal 1	Aceite vegetal 2	Oleato de TMP	Tetraoleato de PE	Dioleato de NPG
0	Valor de ácido [mg de KOH/g]	0,44	0,38	0,66	0,54	0,62
	Viscosidad a 40 °C [cSt]	40,7	42,10	50,13	66	32
168	Valor de ácido [mg de KOH/g]	4,23	5,20	<1	<1	<1
	Viscosidad a 40 °C [cSt]	65,61	80,10	63	74,2	42,5
Composición de ácidos grasos [% en	Ácido palmítico (C16:0)	6,2	35	3	3,2	3

peso]	Ácido esteárico (C18:0)	3,5	4	2,8	2,5	2,5
	Ácido oleico (C18:1)	30	44,5	74	75,5	73,4
	Ácido linoleico (C18:2)	50	13	8,8	8,4	9

5 Las condiciones de prueba prevén el flujo de 1 litro/hora de aire dentro del baño de aceite calentado a 120 °C durante 168 horas para observar el comportamiento químico y físico de los aceites. Como es evidente de los resultados anteriores, después de 168 horas, el valor de ácido y la viscosidad de la composición según la presente invención muestran variaciones muy pequeñas si se comparan con los aceites vegetales, lo que representa una clara indicación de mayor estabilidad del baño sintético.

10 Al contrario de los aceites 1 y 2, los ésteres de la invención no experimentan ningún proceso de envejecimiento ni de degradación significativo que conduzca a la formación de subproductos, y el valor de viscosidad prácticamente constante es una indicación de que incluso la temperatura del baño sigue siendo la misma después del tratamiento de temple, lo que hace que la composición siempre esté lista para operar a las condiciones más eficaces y con los resultados cualitativos más reproducibles en los metales templados.

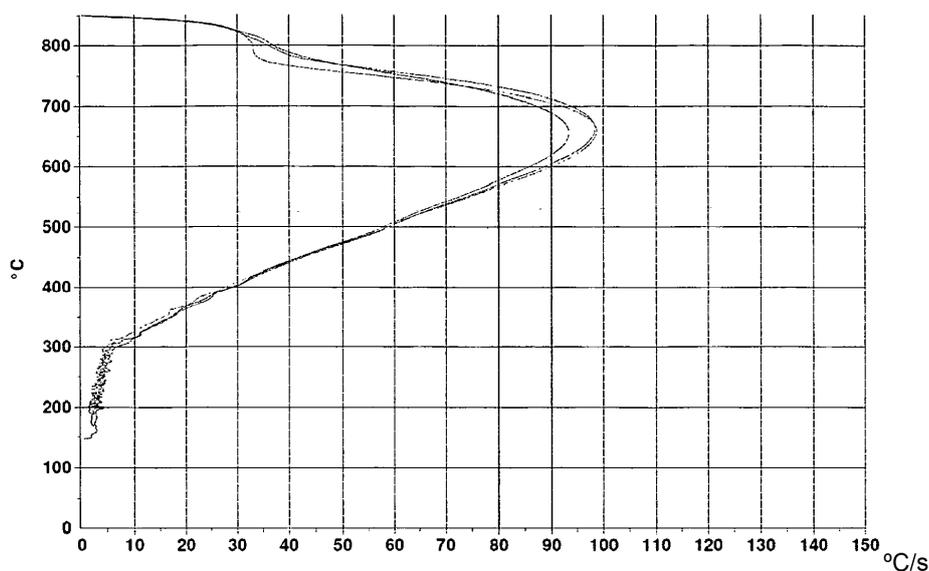
2. Comportamiento de enfriamiento menos drástico

15 Los siguientes diagramas representan las curvas de enfriamiento del aceite vegetal 1 según el estado de la técnica (A) y de los ésteres resultantes del uso de TMP como alcohol según la presente invención (B).

Como se muestra en la siguiente comparación, especialmente en el intervalo inferior a 450 °C, que estructuralmente es el intervalo más importante y decisivo del proceso de temple completo, la composición según la presente invención muestra una velocidad de enfriamiento más lenta, que conduce a una mejor homogenización de la temperatura superficial e interna del metal tratado antes de alcanzar el punto de martensita.

20 Gracias a esta propiedad, se evita completamente cualquier posible riesgo de fisuras, roturas o deformaciones.

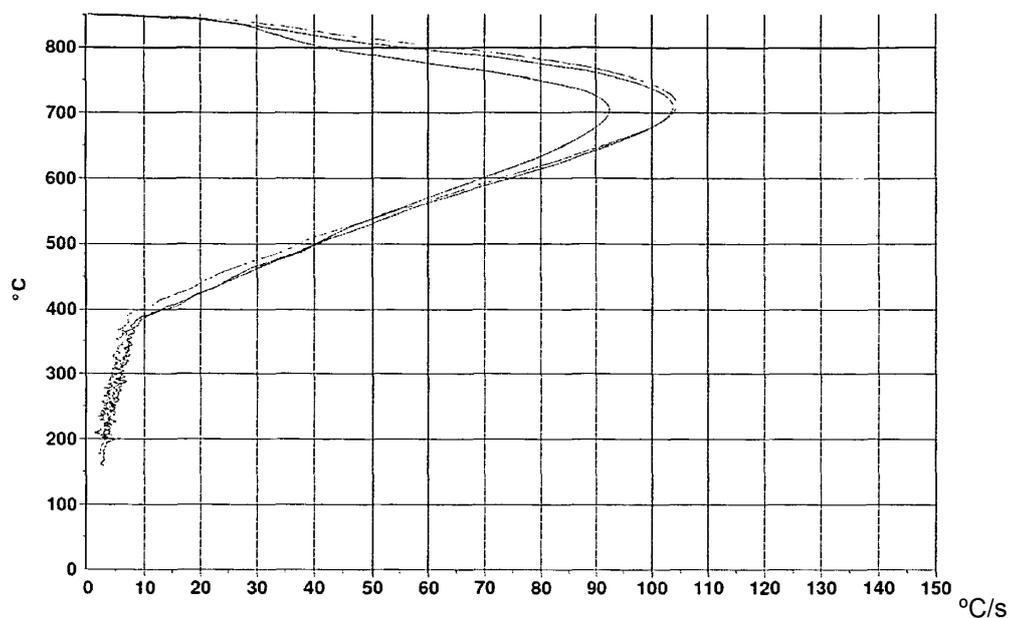
A - Mezcla de aceite vegetal 1 como en el documento WO2004/099450



Negro		Rojo		Verde	
Temperatura del baño: 40 °C		Temperatura del baño: 80 °C		Temperatura del baño: 120 °C	
CRmáx	93	CRmáx	98	CRmáx	99
TmáxCR	654	TmáxCR	661	TmáxCR	657
CR400 [°C/s]	29,23	CR400 [°C/s]	29,37	CR400 [°C/s]	27,91
CR300 [°C/s]	6,68	CR300 [°C/s]	5,74	CR300 [°C/s]	4,69
Tiempo 600 °C [s]	5,11	Tiempo 600 °C [s]	5,14	Tiempo 600 °C [s]	5,39

CRmáx = Máxima velocidad de enfriamiento
 TmáxCR = Temperatura de la máxima velocidad de enfriamiento
 CR400 = Velocidad de enfriamiento a 400 °C
 CR300 = Velocidad de enfriamiento a 300 °C
 Tiempo 600 °C = tiempo para alcanzar 600 °C

B - Composición según la invención (TMP)



Negro		Rojo		Verde	
Temperatura del baño: 40 °C		Temperatura del baño: 80 °C		Temperatura del baño: 120 °C	
CRmáx	92	CRmáx	104	CRmáx	104
TmáxCR	702	TmáxCR	708	TmáxCR	712
CR400 [°C/s]	13,55	CR400 [°C/s]	13,15	CR400 [°C/s]	9,32
CR300 [°C/s]	6,30	CR300 [°C/s]	5,40	CR300 [°C/s]	4,25
Tiempo 600 °C [s]	4,62	Tiempo 600 °C [s]	4,40	Tiempo 600 °C [s]	3,66

CRmáx = Máxima velocidad de enfriamiento
 TmáxCR = Temperatura de la máxima velocidad de enfriamiento
 CR400 = Velocidad de enfriamiento a 400 °C
 CR300 = Velocidad de enfriamiento a 300 °C
 Tiempo 600 °C = tiempo para alcanzar 600 °C

3. Mejores resultados metalúrgicos

A partir de los ensayos metalúrgicos realizados con tanto aceites vegetales como sintéticos se ha observado que las diferencias citadas bajo los puntos 1 y 2 anteriores conducen a la ventaja de que la composición de éster según la presente invención permite un efecto de enfriamiento más penetrante y así más uniforme y, por tanto, una mayor dureza resultante de los metales. Esto se aplica en particular a aceros de metales de baja aleación (por ejemplo, C40, C43, 20MnCr5).

Se ha usado la formulación del fluido de temple de la presente invención en procesos de temple a diferentes temperaturas tanto en un baño de tanque cubierto como abierto. La composición se emplea preferentemente a una temperatura que oscila de 60 °C a 80 °C, más preferentemente entre 65 °C y 75 °C, a la que se han observado los mejores resultados. Bajo atmósfera controlada, la temperatura de trabajo del baño puede llevarse a 200 °C. Se han realizado análisis analíticos y físico-químicos en los aceites sintéticos, dando los siguientes resultados:

I. TMP

NOMBRE QUÍMICO	TRIOLEATO DE TMP		
	U.M.	Métodos de prueba	Intervalo
Estado físico a 25 °C		Visual	Líquido
Valor de ácido	mg de KOH/g	AOCS Cd3d-63	<3,0
Valor de saponificación	mg de KOH/g	AOCS Cd3 -25	170,0 - 195,0
Color		ASTM D1500	≤3
Densidad a 20 °C	g/cm ³	ASTM D1298-85	0,910 - 0,9250
Punto de vertido	°C	ASTM D97-87	≤30
Viscosidad a 40 °C	cSt	ASTM 445-94	45 - 54
Punto de inflamación	°C	AOCS Tn1a-64	≥300

15

II. Tetraoleato de PE

NOMBRE QUÍMICO	TETRAOLEATO DE PENTAERITRITOLO		
	U.M.	Métodos de prueba	Intervalo
Estado físico a 25 °C		Visual	Líquido
Valor de ácido	mg de KOH/g	AOCS Cd3d-63	≤3,0
Valor de yodo	g de I ₂ /100	AOCS Tg2a-64	85,0-95,0
Valor de saponificación	mg de KOH/g	AOCS Cd3 -25	170,0- 195,0
Color		ASTM D1500	≤5
Densidad a 20 °C	g/cm ³	ASTM D1298-85	0,905 - 0,925
Punto de vertido	°C	ASTM D97-87	≤-20
Viscosidad a 40 °C	cSt	ASTM 445-94	65 - 78
Punto de inflamación	°C	AOCS Tn1a-64	≥300

III. Dioleato de NPG

NOMBRE QUÍMICO	DIOLEATO DE NPG		
	U.M.	Métodos de prueba	Intervalo
Estado físico a 25 °C		Visual	Líquido
Valor de ácido	mg de KOH/g	AOCS Cd3d-63	<2,5
Valor de saponificación	mg de KOH/g	AOCS Cd3 -25	170,0 - 185,0
Color		ASTM D1500	≤2,5
Densidad a 20 °C	g/cm ³	ASTM D1298-85	aprox. 0,910
Punto de vertido	°C	ASTM D97-87	≤-15
Viscosidad a 40 °C	cSt	ASTM 445-94	29 - 35
Punto de inflamación	°C	AOCS Tn1a-64	≥250

REIVINDICACIONES

1. Composición sintética de fluido de temple preparada por la esterificación de:
 - (a) al menos un alcohol sintético y
 - 5 (b) una mezcla que comprende
 - del 65 al 85% en peso/peso de ácido oleico
 - del 6 al 10% en peso/peso de ácido linoleico
 - del 0 al 3% en peso/peso de ácido esteárico y
 - del 0 al 3,8% en peso/peso de ácido palmítico
- 10 - 1,5 al 6% en peso/peso de una mezcla que comprende ácido mirístico, palmitoleico, margarínico, margaroleico, α -linoleico, araquídico, eicosenoico, behénico y erúcico.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el alcohol sintético está seleccionado de trioleato de trimetilolpropano, tetraoleato de pentaeritritol y dioleato de neopentilglicol.
- 15 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, que comprende además un aditivo estabilizante o una mezcla del mismo.
4. Composición según la reivindicación 3, en la que los aditivos se eligen de entre el grupo que consiste en octil-butil-difenilamina, sales de ácidos de sulfonato de cadena larga, derivados de fenoles y benzotriazoles como la N,N-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina y la N,N-bis(2-etilhexil)-5-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina.
5. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4 como baño de temple para metales.