

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 345**

51 Int. Cl.:

C10M 141/08 (2006.01)
B21J 3/00 (2006.01)
C10M 103/00 (2006.01)
C10M 141/02 (2006.01)
C10N 10/02 (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)
C10N 40/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.12.2005** **PCT/JP2005/023750**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2006** **WO06068270**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.12.2005** **E 05819444 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020** **EP 1835012**

54 Título: **Composición lubricante para el trabajo en frío y método de trabajo en frío utilizando la misma**

30 Prioridad:

24.12.2004 JP 2004374557

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2021

73 Titular/es:

NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071, JP

72 Inventor/es:

MATSUMOTO, KEISHI;
MURAI, YASUNOBU;
NAKANE, MASAKI;
OGAWA, HIDENORI;
OSHIMOTO, YASUNARI;
OHASHI, KAZUYOSHI;
FUKUHARA, MASAHIKO y
MISHIMA, YUJI

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 805 345 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 lubricante para el trabajo en frío y método de trabajo en frío utilizando la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición lubricante para el trabajo en frío y a un método de trabajo en frío utilizando dicha composición. Más particularmente, pertenece a una composición lubricante que no contiene compuestos de cloro que pueden tener problemas con respecto a la carcinogenicidad y la generación de dioxina, que exhibe buenas propiedades lubricantes y antigripado incluso en la forja en frío y en la formación de tuberías en frío, los cuales causan fácilmente el gripado y tienen requisitos de lubricación estrictos (tal tipo de trabajo en lo sucesivo denominado "metalurgia dura"), y que es compatible con el medio ambiente y menos inflamable, y un método de trabajo en frío utilizando dicha composición.

15 **Antecedentes de la técnica**

Hasta el momento, un agente oleoso como una grasa o aceite graso, un ácido graso, o un éster y/o un agente de presión extrema (agente EP) como un compuesto que contiene azufre, cloro o fósforo se ha añadido a un aceite lubricante para su uso en trabajos en frío, como la forja en frío, para mejorar su acción lubricante. Entre varios agentes de presión extrema, los agentes de presión extrema que contienen cloro, como las parafinas cloradas y los ésteres de ácidos grasos clorados, son menos costosos en comparación con otros agentes de presión extrema, tienen buenas propiedades lubricantes y son menos inflamables, por lo que se agregan a una composición lubricante que se utiliza para trabajar metales duros, como la forja en frío.

25 Sin embargo, los compuestos de cloro tienen el problema de que pueden ser cancerígenos o generar dioxina.

En cuanto a la carcinogenicidad, algunas parafinas cloradas específicas, por ejemplo, están clasificadas como Grupo 2B (posiblemente sustancias cancerígenas) por la IARC (Agencia internacional para la investigación sobre el cáncer). Además, la venta de un producto para la metalurgia que contiene parafinas cloradas específicas en una concentración superior al 1 % está prohibida en la Unión Europea desde el punto de vista de que se necesitan precauciones especiales para limitar el riesgo para los organismos acuáticos.

35 Se ha observado que cuando un aceite lubricante residual que contiene un compuesto de cloro se elimina por incineración, el cloruro de hidrógeno (HCl) que causa la contaminación del aire puede generarse durante la combustión o puede generarse dioxina dependiendo de la temperatura de combustión durante la incineración, ambos conducen a la contaminación ambiental.

40 En vista de estos problemas con respecto a la salud y el medio ambiente global, el uso de un aceite lubricante para la metalurgia que contiene compuestos de cloro como la parafina clorada se está desfavoreciendo cada vez más en muchos países.

En virtud de ello, se han desarrollado composiciones lubricantes para el trabajo en frío que están libres de compuestos de cloro tales como parafinas cloradas.

45 Por ejemplo, un lubricante del tipo para su uso para la forja que comprende una sal de metal alcalinotérreo (un fenato, un carboxilato, o un sulfonato) con una alta basicidad dispersa en un aceite base se propone en JP H08-333594 A1. En el documento JP H08-34988 A1 se propone un aceite lubricante que comprende un aceite base al que se agrega un sulfonato de petróleo de alta basicidad y un agente de presión extrema tal como una sal de calcio de un éster de ácido fosfórico o una grasa o aceite graso sulfurados. En el documento JP H06-256784 A1 se propone un aceite lubricante que comprende un aceite base en el que se dispersa un agente reforzante de película tal como un ZnDTP (dialquilditiofosfato de zinc) o manteca sulfurada y un carbohidrato como el almidón o su derivado.

El documento US 4.308.182 divulga lubricantes que comprenden un carbonato y un hidróxido.

55 El documento JP 2001 247887 A divulga lubricantes que comprenden un polvo sólido fino que contiene calcio y un compuesto orgánico clorado, organosulfurado u organofosforado.

60 El documento JP 2004 083781 divulga composiciones lubricantes que comprenden uno o más compuestos que contienen un átomo de carbono que tiene un enlace a un átomo de azufre y un enlace a un átomo de nitrógeno en una molécula y una sal de metal alcalino y/o una sal de metal alcalinotérreo.

Divulgación de la invención

65 Cada una de las composiciones lubricantes propuestas en los documentos de patente descritos anteriormente que no contienen un compuesto de cloro orgánico tiene la desventaja de que no se logran suficientes propiedades lubricantes y antigripado en el trabajo de metales duros. Por consiguiente, todavía existe la necesidad de una composición

lubricante para el trabajo de metales que pueda prevenir la contaminación ambiental causada por un compuesto de cloro, que pueda exhibir una buena propiedad antigripado incluso en trabajos de metales duros y que sea menos inflamable.

- 5 La presente invención proporciona una composición lubricante para el trabajo en frío y un método de trabajo en frío utilizando dicha composición en la que la composición está libre de compuestos de cloro que pueden causar problemas de carcinogenicidad y generación de dioxina, exhibe buenas propiedades lubricantes y antigripado, incluso en la forja en frío o en la formación de tuberías en frío, que fácilmente provocan gripados (es decir, en trabajos de metales duros), y es compatible con el medio ambiente y menos inflamable. La composición lubricante que "está libre de compuestos de cloro" tiene un contenido de compuestos de cloro del 0 % en masa o superior al 0 % en masa pero no superior al 1 % en masa basado en la masa de la composición.

- 15 La presente invención se basa en el hallazgo de que una composición lubricante que contiene un carbonato de metal alcalino y/o alcalinotérreo (particularmente uno que tiene una estructura cristalina específica) y un hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo en cierta proporción exhibe buenas propiedades antigripado y lubricantes en ausencia de un compuesto de cloro.

- 20 En el trabajo en frío bajo condiciones de trabajo estrictas, la temperatura del aceite lubricante que se utiliza puede alcanzar 150 °C o más. Al aumentar la proporción de un carbonato de metal alcalino y/o alcalinotérreo en la composición, la proporción de un material inflamable puede disminuirse, haciendo que la composición sea menos inflamable

- 25 Una composición lubricante para el trabajo en frío según la presente invención contiene al menos un carbonato seleccionado de carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos y al menos un hidróxido seleccionado de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos en un aceite base lubricante seleccionado de uno o más del grupo que consiste en aceites minerales, grasas y aceites grasos, y aceites lubricantes sintéticos, y que tiene un contenido de compuestos de cloro del 0 % en masa o superior al 0 % en masa pero no superior al 1 % en masa en función de la masa de la composición. La composición lubricante para el trabajo en frío se caracteriza porque el contenido de carbonato en la composición es del 15 % en masa al 65 % en masa, mientras que el contenido del hidróxido es de al menos 0,01 partes en masa y como máximo 5 partes en masa por 100 partes en masa del carbonato.

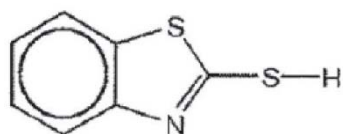
- 35 La composición lubricante para el trabajo en frío puede exhibir buenas propiedades lubricantes y antigripado, incluso en la forja en frío y la formación de tuberías en frío, que tienen requisitos de lubricación estrictos y que tienden a provocar fácilmente el gripado (como el laminado en frío del molino Pilger, por ejemplo). Además, la composición tiene baja inflamabilidad. Además, la composición exhibe un buen rendimiento de lubricación sin la ayuda de un compuesto de cloro que es problemático con respecto a la carcinogenicidad y la generación de dioxina, entonces es compatible con el medio ambiente.

- 40 La composición lubricante para el trabajo en frío según la presente invención abarca la siguiente realización preferida.

- La composición contiene además al menos una sal metálica seleccionada de sulfonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, salicilatos, fenatos y carboxilatos. Esto hace posible proporcionar a la composición lubricante actividad detergente dispersante. El contenido de esta sal metálica es preferentemente de 1 a 50 partes en masa por 100 partes en masa del carbonato.
- La composición contiene además un compuesto organosulfurado que tiene un átomo de carbono al que están unidos un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno u oxígeno, y el contenido del compuesto organosulfurado en la composición es del 0,1 % al 50 % en masa. Es posible lograr una lubricidad mejorada adicional de esta manera.
- El carbonato tiene una estructura cristalina amorfa, por lo que se puede lograr una mayor propiedad antigripado.
- El carbonato tiene un diámetro medio de partícula de no más de 0,5 micrómetros. De nuevo, de este modo se puede obtener una propiedad antigripado mejorada adicional.
- El metal alcalino es sodio, y el metal alcalinotérreo es calcio. Conduce a una disminución de los costes de material y permite proporcionar de manera estable la composición lubricante.
- La composición tiene un punto de ignición, medido con un probador de punto de ignición de copa abierta Cleveland de acuerdo con JIS K2265, de 150 °C o más, por lo tanto, es posible utilizar la composición lubricante de forma segura incluso para trabajos en frío en condiciones estrictas, lo que conduce a un aumento de la temperatura de la composición.

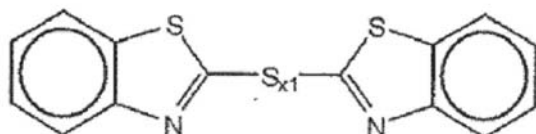
- 60 El compuesto organosulfurado es preferentemente al menos uno seleccionado de los compuestos que tienen las fórmulas (1) a (12):

[Fórmula 1]



(1)

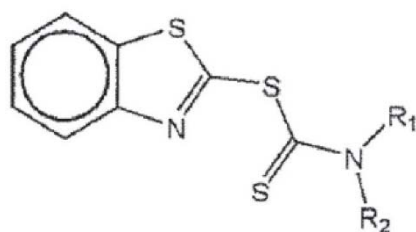
[Fórmula 2]



(2)

10 donde x_1 es un número entero de 2 a 4;

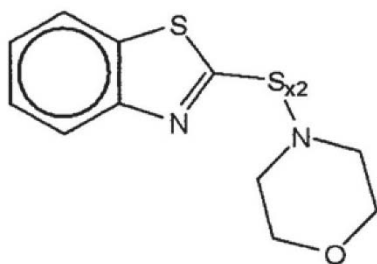
[Fórmula 3]



(3)

15 donde R_1 y R_2 son cada uno $-CH_3$ o $-C_2H_5$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí.

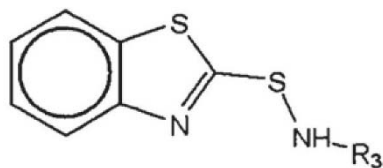
[Fórmula 4]



(4)

20 donde x_2 es 1 o 2.

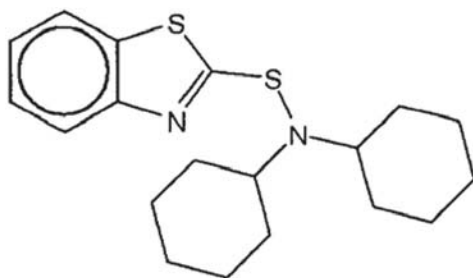
[Fórmula 5]



(5)

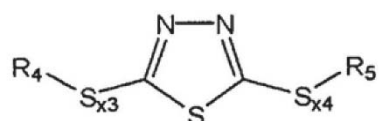
25 donde R_3 es $-C(CH_3)_3$ o $-C_6H_{11}$.

[Fórmula 6]



(6)

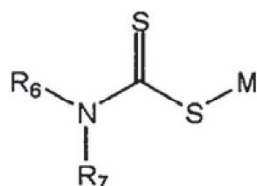
[Fórmula 7]



(7)

donde x_3 y x_4 son cada uno un número entero de 2 a 4 y pueden ser iguales o diferentes entre sí, y R_4 y R_5 son cada uno $-C_8H_{17}$, $-C_{12}H_{25}$ o $-C(S)N(C_2H_5)_2$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí.

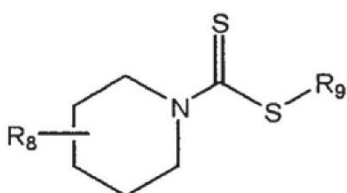
[Fórmula 8]



(8)

donde R_6 y R_7 son cada uno $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, $-C_6H_5$ o $-CH_2C_6H_5$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí, y M es Na, K, o $1/2Ca$.

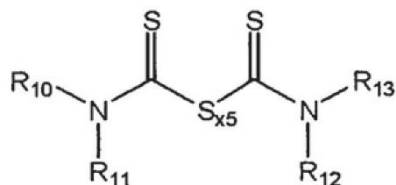
[Fórmula 9]



(9)

donde R_8 es H o $-CH_3$ y R_9 es $-C_5H_{10}NH_2$ o $-CH(CH_3)C_4H_8NH_2$.

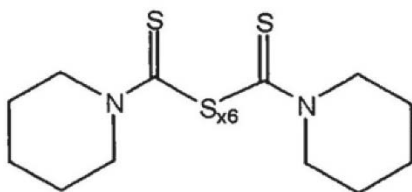
[Fórmula 10]



(10)

donde R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} son cada uno $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ o $-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí, y x_5 es un número entero de 1 a 4.

[Fórmula 11]

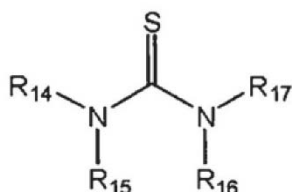


(11)

5

donde x_6 es un número entero de 1 a 4.

[Fórmula 12]



(12)

10

donde R_{14} y R_{16} son cada uno H, $-CH_3$ o $-C_2H_5$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí, y R_{15} y R_{17} son cada uno $-CH_3$, $-C_2H_5$, o $-C_6H_5$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí.

15 De acuerdo con la presente invención, también se proporciona un método de trabajo en frío caracterizado por someter un material que se ha de trabajar a trabajo en frío utilizando la composición lubricante descrita anteriormente para el trabajo en frío. Este método permite realizar un trabajo en frío satisfactoriamente en el material a trabajar debido a las buenas propiedades antigripado y lubricantes de la composición lubricante para el trabajo en frío que se utiliza.

20 Un método de trabajo en frío según la presente invención puede realizar el trabajo en frío satisfactoriamente sobre un material a trabajar que es un acero inoxidable, un acero de alta aleación, aluminio, cobre, titanio, níquel o una aleación de los mismos.

25 El uso de la composición lubricante descrita anteriormente para el trabajo en frío que tiene buenas propiedades antigripado y lubricantes proporciona los siguientes beneficios:

- Permite fabricar productos trabajados en frío, como tuberías y tubos metálicos, alambres metálicos, varillas y barras metálicas, o palanquillas; y
- Permite realizar trabajos en frío, como la forja en frío y la formación de tuberías en frío de forma estable.

30

Breve descripción del dibujo

La figura 1 es una vista explicativa que muestra esquemáticamente una máquina de prueba utilizada en una prueba de planchado.

35

Mejor modo de llevar a cabo la invención

(1) Composición lubricante para el trabajo en frío

40 Una composición lubricante para el trabajo en frío según la presente invención contiene un carbonato de metal alcalino y/o alcalinotérreo (en lo sucesivo denominado simplemente "carbonato") y un hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo (en lo sucesivo denominado simplemente como un "hidróxido") en un aceite base lubricante y tiene un contenido de compuestos de cloro del 0 % en masa o superior al 0 % en masa pero no superior al 1 % en masa basado en la masa de la composición. El carbonato y el hidróxido están presentes en el aceite base en estado disperso, pero pueden estar parcialmente disueltos en el mismo.

45

El "aceite base lubricante" se selecciona de uno o más del grupo que consiste en aceites minerales, grasas y aceites grasos, y aceites lubricantes sintéticos. Los aceites minerales incluyen queroseno, aceite ligero, aceite para husillos, aceite para máquinas, aceite neutro, aceite para turbinas, aceite para cilindros y parafina líquida. Las grasas y aceites grasos incluyen sebo de res, tocino, aceite de colza, aceite de coco, aceite de palma y aceite de salvado de arroz, así como aceites hidrogenados de estos. Los aceites sintéticos incluyen ácidos grasos derivados de las grasas y aceites grasos descritos anteriormente, ésteres de un ácido graso y un alcohol, poli(alfa-olefinas) como el polibuteno, polioles

50

tales como polietilenglicol y ésteres de polioli, poliéteres o poliésteres y alcoholes superiores. El "aceite base lubricante" puede estar constituido por uno o más aceites.

El contenido del aceite base lubricante en la composición lubricante para el trabajo en frío no está limitado, pero preferentemente está en el intervalo del 1 % al 90 %, más preferentemente del 5 % al 80 %, incluso más preferentemente del 10 % al 70 %, y lo más preferentemente del 10 % al 60 % en masa basado en la masa de la composición (masa total de todos los constituyentes que constituyen la composición).

Para el carbonato, el "metal alcalino" incluye litio, sodio y potasio, y los "metales alcalinotérreos" incluyen magnesio, calcio y bario. Los ejemplos específicos del carbonato incluyen carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y carbonato de bario. De estos, desde la consideración como una alternativa a un compuesto de cloro que sea económico, se prefieren el carbonato de sodio y el carbonato de calcio, ya que son económicos y permiten proporcionar de manera estable una composición lubricante. Se pueden usar uno o más carbonatos.

La estructura cristalina de los carbonatos no se limita a una forma específica. Para los carbonatos de metales alcalinotérreos, posibles estructuras cristalinas incluyen vaterita, calcita y amorfas. Es preferible usar un carbonato que sea amorfo en la estructura cristalina ya que se puede obtener una composición lubricante para el trabajo en frío que tiene una propiedad antigripado mejorada. Por supuesto, se pueden usar dos o más carbonatos que tienen estructuras cristalinas diferentes.

El diámetro medio de partícula de los carbonatos tampoco está limitado, pero preferentemente no es superior a 0,5 micrómetros (y usualmente al menos 0,001 micrómetros), y más preferentemente no superior a 0,3 micrómetros e incluso más preferentemente no superior a 0,1 micrómetros. La razón por la cual el diámetro medio de partícula preferentemente no es superior a 0,5 micrómetros es que es posible obtener una composición lubricante para el trabajo en frío que tenga una propiedad antigripado mejorada.

El contenido de los carbonatos es del 15 % al 65 % en masa en función de la masa de la composición, proporcionando así una composición lubricante para el trabajo en frío que tenga buena lubricidad y buena propiedad antigripado, y haciendo posible que la composición lubricante tenga un punto de ignición suficientemente aumentado.

El "metal alcalino" y el "metal alcalinotérreo" en el hidróxido descrito anteriormente incluyen las mismas especies de metales enumeradas anteriormente para cada una de estas clases con respecto a los carbonatos. El metal alcalino y/o el metal alcalinotérreo particulares que constituyen el hidróxido pueden ser los mismos o diferentes del metal alcalino y/o el metal alcalinotérreo particulares que constituyen el carbonato. Los ejemplos específicos del hidróxido incluyen hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio e hidróxido de bario. Se pueden usar uno o más hidróxidos.

El contenido de los hidróxidos, cuando se expresa como partes en masa por 100 partes en masa del carbonato, es al menos 0,01 partes en masa y no superior a 5 partes en masa. Está preferentemente en el intervalo de 0,05 a 5 partes en masa, y más preferentemente de 0,05 a 4 partes en masa, y lo más preferentemente de 0,09 a 3,5 partes en masa. Si el contenido de los hidróxidos supera las 5 partes en masa, no se puede obtener suficiente propiedad antigripado. El contenido de los hidróxidos se puede determinar mediante un método de valoración común, como la valoración de neutralización con un ácido.

El contenido de los hidróxidos, cuando se expresa como % en masa basado en la masa de la composición, es superior al 0 % e inferior al 5 %, preferentemente en el intervalo del 0,05 % al 4 %, y más preferentemente del 0,05 % al 3 %, incluso más preferentemente del 0,05 % al 2 %, y lo más preferentemente del 0,1 % al 1 % en masa.

Al incorporar el hidróxido dentro del intervalo de contenido descrito anteriormente, es posible obtener una composición lubricante para el trabajo en frío que tenga tanto buena lubricidad como buenas propiedades antigripado.

Los carbonatos y los hidróxidos pueden obtenerse mediante una reacción química, o pueden ser productos disponibles comercialmente. Los productos disponibles comercialmente de estos compuestos se pueden obtener en forma de polvo. También es posible obtener estos compuestos en forma de una solución o dispersión que contiene un carbonato e hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo disuelto o dispersado uniformemente en un medio apropiado (un disolvente inorgánico o un disolvente orgánico, y particularmente un aceite para su uso como aceite base lubricante).

Una composición lubricante para el trabajo en frío según la presente invención está libre de compuestos de cloro. La expresión "compuesto de cloro" indica cualquier compuesto inorgánico u orgánico que contenga uno o más átomos de cloro. Ejemplos específicos de dicho compuesto incluyen agentes de presión extrema que contienen cloro, como parafina clorada y grasas y aceites grasos clorados, disolventes clorados como el tetracloruro de carbono, tricloroetileno y cloruro de metileno, disolventes fluorados que contienen cloro, como los clorofluorocarbonos, y compuestos de cloro inorgánicos, como el cloruro de amonio.

Una composición lubricante para el trabajo en frío según la presente invención que "está libre de compuestos de cloro"

idealmente tiene un contenido del 0 % de compuestos que contienen cloro. Sin embargo, abarca una composición que contiene una pequeña cantidad de un compuesto que contiene cloro debido a la contaminación por impurezas inevitables o por razones similares. La presente invención no excluye una composición lubricante para el trabajo en frío que contiene compuestos de cloro en una cantidad superior al 0 % y no superior al 1 % en masa basado en la masa de la composición. En este caso, el contenido del compuesto de cloro es preferentemente como máximo 0,5 %, más preferentemente como máximo 0,1 %, incluso más preferentemente como máximo 0,01 %, y lo más preferentemente como máximo 0,001 % en masa.

Una composición lubricante de acuerdo con la presente invención puede incluir además al menos una sal metálica seleccionada de sulfonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, salicilatos, fenatos y carboxilatos. Como resultado, se hace posible proporcionar a la composición lubricante con actividad detergente dispersante.

El "metal alcalino" y el "metal alcalinotérreo" para la sal metálica incluyen las mismas especies metálicas que se enumeran anteriormente para cada una de estas clases. El "metal alcalino" y el "metal alcalinotérreo" particulares que constituyen la sal metálica pueden ser iguales o diferentes del metal alcalino y/o metal alcalinotérreo particulares que constituyen el carbonato y/o hidróxido.

Los "sulfonatos" incluyen sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de un ácido sulfónico tal como sulfonato de petróleo, un ácido sulfónico alquilaromático tal como ácido alquilbencenosulfónico, un ácido alquilsulfónico o ácido poliisobutenilsulfónico. Los "salicilatos" incluyen sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de un ácido salicílico tal como un ácido alquilsalicílico. Los "fenatos" incluyen sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de un fenol tal como fenol o un alquilfenol. Los "carboxilatos" incluyen sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de un ácido carboxílico tal como polibuteno maleico, un ácido graso o una resina acrílica modificada con carboxilo. Se pueden usar una o más sales metálicas.

La sal metálica tal como una sal de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo de un sulfonato, salicilato, fenato o carboxilato puede prepararse soplando dióxido de carbono en un sistema que es una solución del ácido correspondiente, es decir, un ácido sulfónico, un ácido salicílico, un fenol o un ácido carboxílico disuelto en un aceite base y que contiene un hidróxido (y/u óxido) de metal alcalino y/o alcalinotérreo agregado a la solución.

Normalmente, el hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo se usa en exceso. En este caso, la sal metálica resultante contiene un carbonato de metal alcalino y/o alcalinotérreo y, en algunos casos, hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo sin reaccionar, entonces se convierte en una sal básica. El número base de la sal metálica depende de la cantidad de hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo agregado al sistema, y en algunos casos puede formarse una sal metálica que tiene un alto número base de 100 mg de KOH/g. El número base de la sal metálica que se usa en la presente invención no está limitado.

Cuando una composición lubricante para trabajo en frío según la presente invención contiene una sal metálica tal como un sulfonato y la sal metálica contiene un carbonato y/o hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo, la cantidad de carbonato y/o hidróxido contenido en la sal metálica se incluye en la cantidad de "carbonato" y/o "hidróxido" descritos anteriormente como constituyentes esenciales en la composición según la presente invención.

El contenido de la sal metálica (una sal de un metal alcalino y/o alcalinotérreo de un sulfonato, salicilato, fenato y/o carboxilato) es preferentemente de 1 a 50 partes, más preferentemente de 1 a 40 partes y aún más preferentemente de 5 a 30 partes en masa, expresado como la masa de la sal metálica por 100 partes en masa del carbonato. Cuando la sal metálica contiene un carbonato y/o hidróxido, la masa del carbonato y/o hidróxido en la sal se excluye de la masa como la sal metálica misma.

Una composición lubricante según la presente invención puede contener además un compuesto organosulfurado que tiene un átomo de carbono al que se unen un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno u oxígeno para mejorar aún más la lubricidad de la composición. El compuesto organosulfurado incluye compuestos orgánicos que tienen una fracción tal como $N=CS$, $N-C=S$, $N-C-S$, $N=C=S$, $O=C-S$, $O-C=S$, $O-C-S$ u $O=C=S$, por ejemplo. Los ejemplos preferidos de los compuestos organosulfurados son los de las fórmulas anteriores (1) a (12), que permiten asegurar que se obtenga una composición lubricante que tenga una lubricidad mejorada adicional. Se pueden usar uno o más compuestos organosulfurados.

El contenido del compuesto organosulfurado no está limitado, pero es preferentemente del 0,1 % al 50 %, más preferentemente del 1 % al 40 %, e incluso más preferentemente del 5 % al 30 % en masa basado en la masa de la composición. Cuando el contenido está dentro del intervalo descrito anteriormente, es posible obtener una composición lubricante que tenga una lubricidad mejorada.

Una composición lubricante para el trabajo en frío según la presente invención puede incluir, si es necesario, diversos aditivos que se agregan a los aceites convencionales para el trabajo del plástico, además de los constituyentes descritos anteriormente. Ejemplos de tales aditivos incluyen agentes oleosos como ésteres impedidos y alquilaminas; agentes de presión extrema que incluyen compuestos organosulfurados tales como polisulfuros y grasas y aceites grasos sulfurados; compuesto organofosforado tal como ésteres de fosfato y fosfito y ésteres ácidos de fosfato y fosfito;

sales organometálicas tales como ditiofosfato de zinc y ditiocarbamato de molibdeno; lubricantes sólidos tales como grafito y sulfuro de molibdeno; antioxidantes, agentes antioxidantes y anticorrosivos. El uso de lubricantes vendidos como el grafito y el sulfuro de molibdeno se evita preferentemente tanto como sea posible, ya que pueden afectar negativamente al entorno de trabajo.

Dado que una composición lubricante para el trabajo en frío según la presente invención está libre de compuestos de cloro, los aditivos opcionales cuando se usan deben ser distintos de los compuestos de cloro. Sin embargo, siempre y cuando no se produzca ningún efecto desfavorable, la presente invención no excluye el uso de un compuesto de cloro como un aditivo opcional usado en una pequeña cantidad.

Una composición lubricante para el trabajo en frío según la presente invención está en forma de líquido o gel a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). La composición tiene preferentemente un punto de ignición, medido con un probador de punto de ignición de copa abierta Cleveland de acuerdo con JIS K2265, de 150 °C o más, más preferentemente 170 °C o más, e incluso más preferentemente 200 °C o más. Cuando su punto de ignición es al menos 150 °C, la composición lubricante se puede usar de manera segura incluso en frío trabajando en condiciones estrictas que provocan que la composición lubricante tenga una temperatura alta.

(2) Método de trabajo en frío

Cuando se usa una composición lubricante para el trabajo en frío según la presente invención para realizar el trabajo en frío de un material que se ha de trabajar, el material que se ha de trabajar no está limitado. El material que se ha de trabajar incluye acero inoxidable, acero de alta aleación, aluminio, cobre, titanio, níquel y aleaciones de estos. La forma del material que se ha de trabajar no está limitada, y puede ser una barra o varilla o un bloque. Como alternativa, es concebible realizar trabajos en formas forjadas en caliente (como engranajes y ejes). El producto producido mediante trabajo en frío tampoco está limitado. Algunos ejemplos específicos de productos trabajados en frío incluyen tubos y tuberías metálicos, alambres metálicos, barras o varillas metálicas, y palanquillas.

Los tipos específicos de trabajo en frío incluyen laminado de placas, laminado de tuberías o tubos, laminado de aceros en barras (aceros conformados, barras y varillas de alambre), trefilado, forja y similares. El trabajo en frío particularmente preferido es la forja en frío o la formación de tuberías en frío. Las condiciones y el método para el trabajo en frío, como la forja en frío o la formación de tuberías en frío, no están limitados, y el trabajo en frío se puede llevar a cabo utilizando un aparato conocido en condiciones que se hayan configurado adecuadamente.

Ejemplos

La presente invención se describirá específicamente en los siguientes ejemplos, que no están destinados a limitar la invención a los mismos. En la descripción de los ejemplos, "porcentaje" y "partes" son "porcentaje en masa" y "partes en masa", respectivamente.

[1] Preparación de composiciones lubricantes para el trabajo en frío

Las dispersiones de carbonato n.º 1 a 5 mostradas en la Tabla 1 se prepararon dispersando el carbonato e hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo indicado, y un sulfonato metálico (sal de calcio o sodio de un ácido alquilbencenosulfónico) en un aceite mineral (aceite mineral purificado fabricado por Nippon Oil Corporation) de modo que cada componente tuviera el contenido indicado. La Tabla 1 también indica el diámetro medio de partícula y la estructura cristalina de cada carbonato de metal alcalino o alcalinotérreo que se usó, así como la apariencia de las dispersiones. En cada dispersión, los metales del carbonato y del hidróxido eran los mismos.

Tabla 1

	Carbonato				Hidróxido		Sulfonato	Aspecto
	Tipo	Estructura cristalina	Contenido (%)	Diámetro medio de partícula (mm)	Tipo	Contenido (%)	Contenido (%)	
Dispersión de carbonato	N.º 1	Amorfo	36,0	0,03	Ca(OH) ₂	0,04	20,0	líquido marrón
	N.º 2	Amorfo	40,0	0,1	NaOH	0,1	19,0	líquido marrón
	N.º 3	Hexagonal (vatelita)	33,4	50	Ca(OH) ₂	0,03	20,0	líquido marrón
	N.º 4	Trigonal (calcita)	25,9	0,1	Ca(OH) ₂	0,04	20,0	líquido marrón
	N.º 5	Amorfo	36,0	0,03	Ca(OH) ₂	2,2	20,0	líquido marrón

Cada una de las composiciones lubricantes para el trabajo en frío de los ejemplos 1 a 18 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se prepararon dispersando una dispersión de carbonato seleccionada entre los números 1 y 5 descritos anteriormente y un compuesto organosulfurado seleccionado entre los siguientes N.º 1 a N.º 12 en un aceite mineral (aceite mineral purificado fabricado por Nippon Oil Corporation) de modo que cada componente tenga el contenido indicado en la Tabla 2 o 3. Las tablas 2 y 3 incluyen el contenido del carbonato de metal alcalino o alcalinotérreo, su estructura cristalina y diámetro medio de partícula, y el contenido del hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo en relación con la cantidad de carbonato de metal alcalino o alcalinotérreo. Las figuras con un asterisco en la Tabla 3 indican que las figuras están fuera del alcance de la presente invención.

10 Compuestos organosulfurados que se utilizaron:

- N.º 1: el compuesto de la fórmula (1) indicada anteriormente;
 N.º 2: un compuesto de la fórmula (2) indicada anteriormente ($x_1 = 2$);
 N.º 3: un compuesto de la fórmula (3) indicada anteriormente ($R_2 = R_2 = -C_2H_5$);
 15 N.º 4: un compuesto de la fórmula (4) indicada anteriormente ($x_2 = 2$);
 N.º 5: un compuesto de la fórmula (5) indicada anteriormente ($R_3 = -C(CH_3)_3$);
 N.º 6: el compuesto de la fórmula (6) indicada anteriormente;
 N.º 7: un compuesto de la fórmula indicada anteriormente (7) ($x_3 = x_4 = 2$ y $R_4 = R_5 = -C_8H_{17}$);
 N.º 8: un compuesto de la fórmula (8) indicada anteriormente ($R_6 = R_7 = -C_4H_9$, y $M = 1/2Ca$);
 20 N.º 9: un compuesto de la fórmula (9) indicada anteriormente ($R_8 = H$ y $R_9 = -C_5H_{10}NH_2$);
 N.º 10: un compuesto de la fórmula indicada anteriormente (10) ($x_5 = 2$ y R_{10} a $R_{13} = -CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$);
 N.º 11: un compuesto de la fórmula indicada anteriormente (11) ($x_6 = 4$);
 N.º 12: un compuesto de la fórmula (12) indicada anteriormente ($R_{14} = R_{16} = H$ y $R_{15} = R_{17} = -C_6H_5$).
- 25 Como ejemplo comparativo 3, se usó un aceite lubricante de tipo insoluble en agua (que comprende principalmente el 15 % de ésteres de ácidos grasos y el 70 % de una grasa y aceite graso sulfurado).

[2] Evaluación del rendimiento de las composiciones lubricantes

- 30 El rendimiento de cada una de las composiciones lubricantes de los ejemplos 1 a 18 y los ejemplos comparativos 1 a 3 se evaluó mediante los siguientes métodos.

(1) Prueba de trefilado en frío de una tubería de acero con una máquina de trefilado de laboratorio

- 35 Una tubería de acero con dimensiones de 21,5 mm de diámetro exterior, 16,04 mm de diámetro interno y 750 mm de longitud (hecho de SUS 304) se usó como material que se ha de trabajar. La tubería había sido sometida previamente a un tratamiento de solución y luego al desbastado de la superficie mediante decapado. La máquina de trefilado de laboratorio tenía una matriz de trefilado con un diámetro interno de 17,5 mm y un tapón del tipo semiflotante que tenía un diámetro externo de 13,2 mm en su porción recta. La reducción del área de una tubería que había sido sometida a
 40 trefilado en frío con la máquina de trefilado de laboratorio fue del 35,6 %.

- El trefilado de tuberías en frío se realizó después de cada una de las composiciones lubricantes para el trabajo en frío de los Ejemplos 1 a 18 y los Ejemplos comparativos 1 a 3 se aplicaron a las superficies exterior e interior de una tubería de acero como se describió anteriormente. Además, las composiciones lubricantes para el trabajo en frío de
 45 los ejemplos 1 a 18 y los ejemplos comparativos 1 a 3 se suministraron a las superficies exterior e interior de la tubería de acero inmediatamente antes del trefilado.

- La superficie de cada tubería de acero después del trefilado se observó visualmente para determinar la presencia o ausencia de gripado y evaluar el rendimiento de la composición lubricante que se está probando. Los resultados se
 50 muestran en la Tabla 2 o 3. En cada tabla, el símbolo "⊙" indica que no hay gripado, "O" indica la aparición de gripado leve, "Δ" indica la aparición de gripado leve, y "X" indica la aparición de gripado intenso.

(2) Prueba de planchado

- 55 Se realizó una prueba de planchado de la siguiente manera utilizando la máquina de prueba que se muestra en la Figura 1 para evaluar la lubricidad. La máquina de prueba T tenía un troquel 1 (una herramienta de carburo cementado con forma hembra que tenía un diámetro de 20,85 mm) colocado sobre un pedestal 7, una bola de acero 4 (una herramienta en forma macho hecha de SUJ 2 (acero para rodamientos) con un diámetro de 19 mm), y una prensa 5 colocada sobre el troquel 5 y capaz de una carrera vertical.

- 60 Un material (pieza en bruto) que se ha de trabajar que se usó fue una placa de prueba 2 (hecha de SUS 304, espesor de 2,0 mm, en forma de disco) con un orificio 6 con un diámetro de 10 mm formado en el centro. Cada una de las composiciones lubricantes para el trabajo en frío de los ejemplos 1 a 18 y los ejemplos comparativos 1 a 3 se aplicó en una cantidad adecuada a ambas superficies de dicha placa de prueba 2. La placa de prueba 2 se aseguró luego
 65 en el centro de la matriz 1 con un soporte de pieza en bruto 3. La bola de acero 4 se colocó luego en el orificio central 6 de la placa de prueba 2. Esta colocación se realizó de tal manera que los ejes del troquel 1, la placa de prueba 2, la

5 bola 4 y una varilla de cilindro 8 de la prensa 5 estaban alineadas. A continuación, el extremo inferior 81 de la varilla del cilindro 8 de la prensa 5 se bajó para apoyarse contra la bola de acero 4, y se extendió un cilindro hidráulico hacia abajo para planchar la placa de prueba para formar un saliente. La relación de reducción de la placa de prueba 2 lograda en un solo golpe de trabajo fue del 45 %. Antes de la prueba, el troquel 1 y la bola de acero 4 se precalentaron a 100 °C utilizando un horno eléctrico.

10 Después del planchado, se observó visualmente el saliente resultante para determinar la presencia o ausencia de gripado para evaluar el rendimiento de la composición lubricante. El resultado se muestra en la tabla 2 o 3. En cada tabla, el símbolo "⊙" indica que no hay gripado, "O" indica la ocurrencia de un gripado leve, "Δ" indica la ocurrencia de gripado en la mitad del área de superficie, y "X" indica la ocurrencia de gripado intenso.

(3) Evaluación de la inflamabilidad

15 El punto de ignición de cada una de las composiciones lubricantes para el trabajo en frío de los Ejemplos 1 a 18 y los Ejemplos comparativos 1 a 3 se midió con un medidor de punto de ignición de copa abierta Cleveland de acuerdo con JIS K2265. El resultado también se muestra en la Tabla 2 o 3.

Tabla 2

EJEMPLO											
Dispersión de carbonato	N.º	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		1	1	1	2	3	4	1	1	1	1
	Contenido (%)	41,7	80	41,5	80	80	80	80	80	80	80
	N.º	---		5	---						
	Contenido (%)	---		38,5	---						
Compuesto organosulfurado	N.º	---						1	2	3	4
	Contenido (%)	---						10	10	10	10
Aceite mineral	Contenido (%)	58,3	20	20	20	20	20	10	10	10	10
Total		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Contenido de carbonato (%)	15,0	28,8	28,8	32,0	26,7	20,7	28,8	28,8	28,8	28,8
Estructura cristalina de carbonato		amorfo	amorfo	amorfo	amorfo	Hexagonal (vatelita)	Trigonal (calcita)	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo
Diámetro medio de partícula de carbonato (mm)		0,03	0,03	0,03	0,1	50	0,1	0,03	0,03	0,03	0,03
% de hidróxido basado en carbonato		0,11	0,11	3,00	0,13	0,09	0,15	0,11	0,11	0,11	0,11
Prueba de trefilado en frío		○	⊗	○	⊗	○	○	⊗	⊗	⊗	⊗
Prueba de planchado		○	⊗	○	⊗	○	○	⊗	⊗	⊗	⊗
Punto de ignición (°C)		154	220	230	210	248	232	198	202	218	220

Tabla 3

		EJEMPLO										EJEMPLO COMPARATIVO		
Dispersión de carbonato	N.º	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3		
	Contenido (%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5			
		80	80	80	80	80	80	80	80	80	33,2	80		
Compuesto organosulfurado	N.º	5	6	7	8	9	10	11	12	---				
	Contenido (%)	10	10	10	10	10	10	10	10					
Aceite mineral	Contenido (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	66,8	20	Aceite lubricante de tipo soluble en agua		
Total		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
Contenido de carbonato (%)		28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	12,0*	28,8			
Estructura cristalina de carbonato		amorfo	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo			
Diámetro medio de partícula de carbonato (mm)		0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03			
% de hidróxido basado en carbonato		0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	6,1*			
Prueba de trefilado en frío		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	Δ	3	3		
Prueba de planchado		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	Δ	Δ	3		
Punto de ignición (°C)		170	224	230	230	178	220	200	218	140	250	224		

Como puede observarse en la Tabla 3, en los ejemplos comparativos 1 a 3 que tienen condiciones fuera del alcance de la presente invención, se produjo un fuerte gripado en la superficie de la tubería que había sido sometida a trefilado en frío. Además, en la prueba de planchado descrita anteriormente, se observaron grietas debido al gripado en el saliente.

5 En cambio, como se puede ver en las tablas 2 y 3, en cada uno de los ejemplos 1 a 18 que tienen condiciones dentro del alcance de la presente invención, se confirmó que el trefilado de tuberías se podía realizar sin la presencia de grietas en la superficie, como el gripado, y que no se produjeron grietas en la superficie, como el gripado, en el saliente en la prueba de planchado.

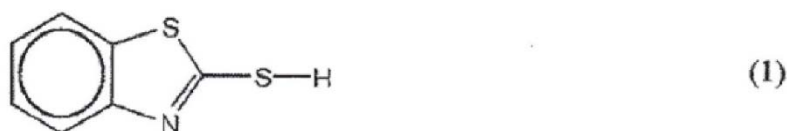
10 Además, las composiciones lubricantes de los ejemplos 1 a 18 tenían un alto punto de ignición en el intervalo de 150-260 °C, por lo que podría confirmarse que estas composiciones lubricantes podrían usarse de manera segura incluso para trabajos en frío en condiciones de trabajo estrictas en las que las temperaturas de las composiciones se volvieron altas.

15 La presente invención no se limita a los ejemplos específicos descritos anteriormente, y se pueden hacer varias modificaciones dependiendo del propósito y la aplicación de la composición lubricante sin apartarse del alcance de la invención.

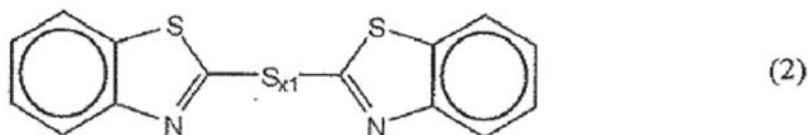
REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante para el trabajo en frío que comprende al menos un carbonato seleccionado de carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos y al menos un hidróxido seleccionado de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos en un aceite base lubricante seleccionado de uno o más del grupo que consiste en aceites minerales, grasas y aceites grasos, y aceites lubricantes sintéticos, y que tiene un contenido de compuestos de cloro del 0 % en masa o superior al 0 % en masa pero no superior al 1 % en masa en función de la masa de la composición, **caracterizado por que** el contenido del carbonato en la composición es del 15 % en masa al 65 % en masa y **por que** el contenido de hidróxido es de al menos 0,01 partes en masa y como máximo 5 partes en masa por 100 partes en masa del carbonato.
2. Una composición lubricante para el trabajo en frío según la reivindicación 1, que contiene además al menos una sal metálica seleccionada de sulfonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, salicilatos, fenatos y carboxilatos.
3. Una composición lubricante para el trabajo en frío como se establece en la reivindicación 1 o 2, que contiene además un compuesto organosulfurado que tiene un átomo de carbono al que están unidos un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno u oxígeno, el contenido del compuesto organosulfurado en la composición es del 0,1 % al 50 % en masa.
4. Una composición lubricante para el trabajo en frío según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el carbonato tiene una estructura cristalina amorfa.
5. Una composición lubricante para el trabajo en frío según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el metal alcalino es sodio y el metal alcalinotérreo es calcio.
6. Una composición lubricante para el trabajo en frío como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición tiene un punto de ignición, medido con un probador de punto de ignición de copa abierta Cleveland de acuerdo con JIS K2265, de 150 °C o más.
7. Una composición lubricante para el trabajo en frío según la reivindicación 2, en donde el contenido de la sal metálica es de 1 a 50 partes en masa por 100 partes en masa del carbonato.
8. Una composición lubricante para el trabajo en frío como se establece en la reivindicación 3, en donde el compuesto organosulfurado es al menos uno seleccionado de los compuestos que tienen las fórmulas (1) a (12):

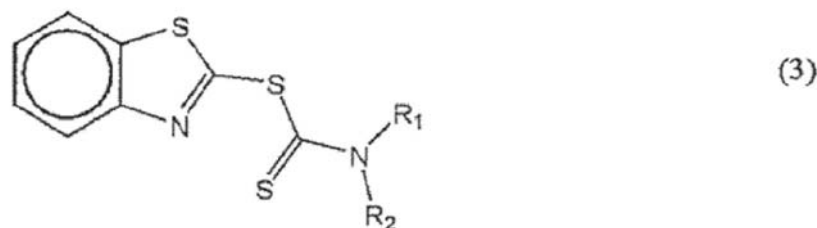
[Fórmula 1]



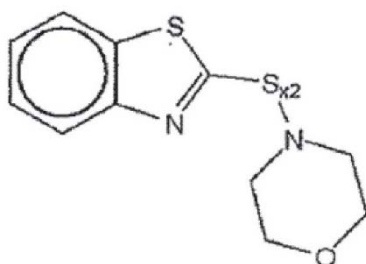
[Fórmula 2]

donde x_1 es un número entero de 2 a 4;

[Fórmula 3]

donde R_1 y R_2 son cada uno $-CH_3$ o $-C_2H_5$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí;

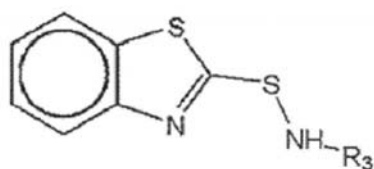
[Fórmula 4]



(4)

donde x_2 es 1 o 2;

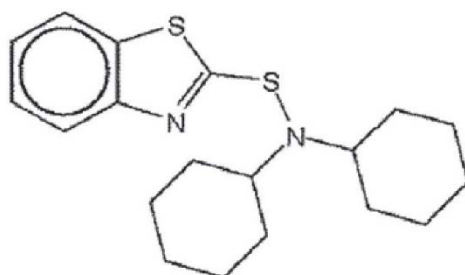
[Fórmula 5]



(5)

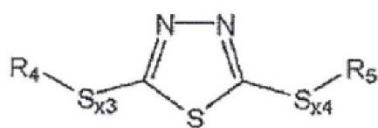
donde R_3 es $-C(CH_3)_3$ o $-C_6H_{11}$;

[Fórmula 6]



(6)

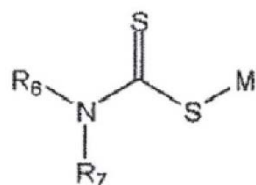
[Fórmula 7]



(7)

donde x_3 y x_4 son cada uno un número entero de 2 a 4 y pueden ser iguales o diferentes entre sí, y R_4 y R_5 son cada uno $-C_8H_{17}$, $-C_{12}H_{25}$ o $-C(S)N(C_2H_5)_2$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí;

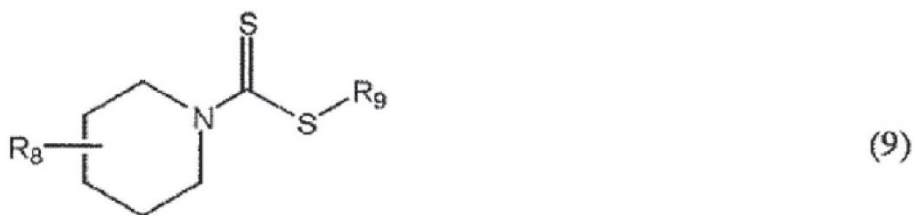
[Fórmula 8]



(8)

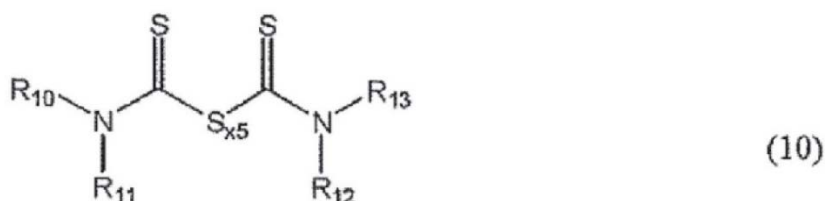
donde R_6 y R_7 son cada uno $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, $-C_6H_5$ o $-CH_2C_6H_5$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí, y M es Na, K, o $1/2Ca$;

[Fórmula 9]



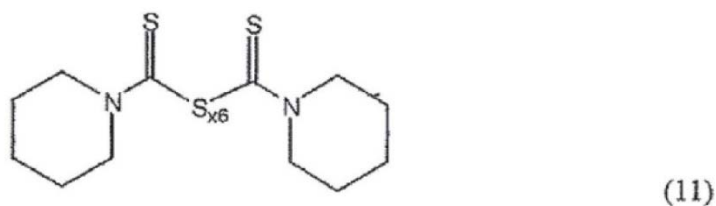
5 donde R_8 es H o $-\text{CH}_3$, y R_9 es $-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2$ o $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}_2$;

[Fórmula 10]



10 donde R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} son cada uno $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, o $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí, y x_5 es un número entero de 1 a 4;

15 [Fórmula 11]



20 donde x_6 es un número entero de 1 a 4; y

[Fórmula 12]



25 donde R_{14} y R_{16} son cada uno H, $-\text{CH}_3$, o $-\text{C}_2\text{H}_5$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí, y R_{15} y R_{17} son cada uno $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, o $-\text{C}_6\text{H}_5$ y pueden ser iguales o diferentes entre sí.

30 9. Un método de trabajo en frío **caracterizado por** someter un material que se ha de trabajar a trabajo en frío utilizando una composición lubricante para el trabajo en frío como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Un método de trabajo en frío como se establece en la reivindicación 9, en donde el material que se ha de trabajar es un acero inoxidable, un acero de alta aleación, aluminio, cobre, titanio, níquel o una aleación de los mismos.

35 11. Un método de trabajo en frío como se establece en la reivindicación 9 o 10 en donde una tubería o tubo metálicos, un alambre metálico, una varilla o barra metálica, o palanquilla se producen por trabajo en frío.

12. Un método de trabajo en frío como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el trabajo en frío es la forja en frío o la formación de tuberías en frío.

Fig.1

