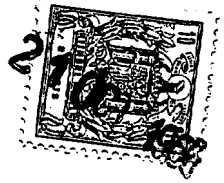


332555



PATENTE DE INVENCION

=====

H. 624.

Memoria Descriptiva

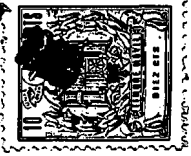
sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ACEITE
REFRIGERANTE".

Solicitante: HOUGHTON-CHIMIE G.m.b.H., entidad alemana,
residente en: Am Römerring 12-14, HILDESHEIM,
Alemania.

La presente invención tiene por objeto la
preparación de un aceite de enfriamiento brusco de
efecto rápido para templar aleaciones de hierro.

El efecto de enfriamiento brusco de los
5. aceites para templar, que se emplean para el enfria-



5. miento brusco de los aceros o las aleaciones de hierro templables, deberá ser tan rápido de manera que se logre una completa formación de martensita. Por otra parte, no deberán deformar casi nada, mejor aún nada en absoluto las piezas, ni tampoco modificarlas en sus dimensiones.

10. Los aceites para temprar se componen hoy día, casi sin excepción alguna, de aceites minerales a los que, en caso dado para aumentar el efecto de enfriamiento brusco, se han agregado aditivos especiales.

15. Como materiales aditivos se emplean hoy día: los extractos de furfurool, los asfaltos de propano, los extractos de duosol y los sulfonatos de petróleo. El efecto de enfriamiento brusco, que se logra con estos aditivos, frecuentemente no es suficiente para las necesidades de la práctica.

20. La invención se basa en el conocimiento de que los materiales que, especialmente a elevada temperatura, dan un efecto de enfriamiento brusco de efecto rápido deben cumplir las siguientes exigencias:

25. 1. Deberán ser de alto grado de polimerización (peso molecular superior a aproximadamente 250, por lo general no superior a 3000), pero no de máximo grado de polimerización y esto por razones de solubilidad en aceite mineral. El margen preferente del peso molecular se encuentra entre 400 y 1500.

30. 2. Deberán tener un índice bastante elevado en el ensayo de carbono según Conradson, es decir, que



- deberán tener una cierta "tendencia a la coquización", que, sin embargo, no debe llegar hasta el extremo de que al enfriar bruscamente quede carbón de aceite sobre las piezas. El índice de ensayo deberá encontrarse, por lo menos, en 4.
5. De esto se desprende que la proporción C/H, calculada según el peso atómico de estos elementos, deberá ser preferentemente ≥ 9 . De esta manera se puede determinar fácilmente la aptitud de los
10. aditivos a emplear según la presente invención.
3. El aditivo deberá estar libre de azufre, o bien contener la menor cantidad de azufre posible.
4. El aditivo debe ser insaponificable (posibilidad de templado en baños de sal).
15. 5. El aditivo deberá estar libre de asfaltos duros y tampoco debe formar asfaltos duros.
- Se ha descubierto ahora que los polímeros y/o los polímeros mixtos de cumarona, indeno y/o ciclopentadieno, en cantidades adicionadas de aproximadamente un 3 hasta 10% al aceite de templar, cumplen
20. las exigencias mencionadas bajo 1 hasta 5 y dan un efecto de enfriamiento brusco óptimo, especialmente a temperaturas elevadas. Las resinas antes mencionadas pueden contener también estírol. Según la presente
25. invención se pueden utilizar también resinas de hidrocarburo (resinas de hidrocarburo de la "Verkaufsvereinigung fuer Teererzeugnisse, Essen) que contienen los materiales antes mencionados además de los hidrocarburos de cadenas.
30. Con los aditivos de esta clase no se produce



la formación de una película de vapor, que hasta ahora prácticamente tampoco se podía evitar en los aceites de alto rendimiento durante el comienzo del proceso de enfriamiento brusco.

5. De ésto se desprenden las siguientes características de los aditivos reivindicados, según la presente invención:

10. 1. Los materiales que se pueden emplear, según la presente invención, son aromatos, también heterociclos y/o ciclodienos, en la mayoría de los casos con enlaces dobles conjugados en el anillo o bien en una cadena lateral. Estos productos se encuentran preferentemente entre los productos de la destilación del alquitrán de hulla.

15. 2. Los representantes utilizables de este grupo deberán tener la propiedad de polimerizar con facilidad, ya que los compuestos mencionados se emplean en forma de compuestos polímeros que contienen de 3 a 20 moles, preferentemente de 6 a 12 moles.

20. 3. El peso molecular de los polímeros, que entran en consideración, deberá encontrarse por encima de aproximadamente 250, preferentemente entre aprox. 400 y 1500.

25. Los materiales que entran en consideración deberán ser prácticamente insaponificables (≤ 3) y estar libres de azufre y no deben contener ninguna clase de asfaltos duros.

30. Las resinas mencionadas son en suficiente grado solubles en aceite mineral y se obtienen en



distintos grados de polimerización. El efecto de enfriamiento brusco de los aceites aleados con las resinas aumenta según crece el grado de polimerización de los productos.

5. El peso específico de los productos propuestos, según la presente invención se encuentra por lo general por encima de 1. Para estos productos no se puede indicar normalmente una constante de viscosidad-densidad, ya que se obtienen como materiales sólidos.

10. El efecto de enfriamiento brusco de los aceites que están mezclados con los distintos materiales es, a temperaturas elevadas, sorprendentemente brusco y se encuentra considerablemente por encima de los efectos de enfriamiento brusco de los aceites conocidos como extremadamente rápidos que se obtienen en el mercado.

15. Al utilizar los nuevos aceites de templar se presenta un cierto consumo de la substancia activa agregada. Las resinas polímeras sufren un cracking y se descomponen en moléculas de inferior grado de polimerización o en monómeros. Estos productos del cracking tienen la propiedad de volver a polimerizar ellos mismos con mucha facilidad. Para evitar una disminución del efecto de enfriamiento brusco existe, por lo tanto la posibilidad de agregarle al aceite de enfriamiento brusco, como reservas, compuestos de bajo grado de polimerización, por ejemplo, monómeros, dímeros o trímeros. Estas cantidades adicionales entran entonces en polimerización bajo los efectos del acero caliente a templar,

20.

25.

30. de manera que la substancia activa se complementa con



tinuamente por sí misma a un grado de polimerización más elevado.

5. Este efecto se presenta preferentemente cuando se agregan aquellos monómeros o dímeros a los aceites de templar que ya contienen como aditivo los polímeros según la presente invención. En un aceite de éstos se incrementa el efecto de enfriamiento brusco en el transcurso de su empleo, en forma ponderable, cuando el contenido en resina polimerizada no fue aún suficiente para un efecto óptimo. Es evidente que, o bien solo la presencia de las resinas, según la presente invención, o quizás también los restos de los catalizadores que están contenidos en las resinas y que provienen de su fabricación, provoquen la polimerización del monómero o bien produzcan una co-polimerización en la resina polimerizada y/o parcialmente despolimerizada.
10. Existe por lo tanto, la posibilidad simple de mantener constante la eficacia de los aceites de templar de la presente invención, durante largo tiempo, mediante la adición de resinas polimerizadas, según la presente invención, bajo adición simultánea de otras de bajo grado de polimerización, por ejemplo, monómeros, dímeros o trímeros.
15. Existe también la posibilidad, mediante variación de las cantidades de aditivo de resina más o menos polimerizada, de ajustar los aceites al esfuerzo correspondiente, es decir a la cantidad del material a templar empleado.
20. Por lo general, debiera ser suficiente introducir cada vez en el baño de aceite, al reponer el
- 25.
- 30.



aceite que es arrastrado por las piezas o que se evapora, con el aceite fresco una cantidad determinada de compuestos de bajo peso molecular.

5. Como aceite básico para la preparación de los aceites de enfriamiento brusco, según la presente invención, son adecuados todos los aceites técnicos usuales. Son convenientes los aceites minerales, que son insaponificables y además se pueden obtener en las más distintas clase de viscosidad con distintos puntos de inflamación y márgenes de evaporación, de manera que en combinación con los aditivos, según la presente invención, pueden cumplir todas las exigencias de la práctica.

10. Es conveniente emplear aceites minerales a base de nafteno, ya que los aditivos de la presente invención, por lo general, se disuelven muy bien en los aceites de esta procedencia.

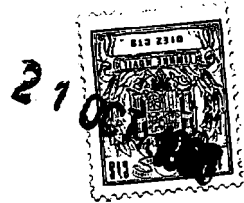
15. En los aceites a base de parafina, los aditivos de la presente invención en parte no se disuelven totalmente; los aceites se mantienen turbios. Esto sin embargo, es solo un defecto óptico, pues, el efecto de enfriamiento brusco se puede mejorar y graduar en la forma aquí descrita.

20. Naturalmente, también es posible el empleo de aceites sintéticos. Por ejemplo, se pueden emplear como aceites básicos también los bencenos alquílicos o en general los aromatos alquil-sustituídos. Es igualmente posible el empleo de aceites animales y vegetales, pero debido a la reducida estabilidad al envejecimiento, no resulta conveniente el empleo de estos
- 25.
- 30.

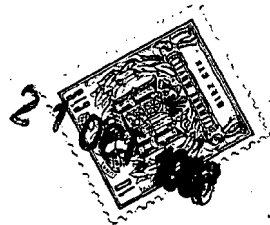


aceites.

- Los aditivos, según la presente invención, para los aceites de templear tienen un efecto mejorador tan fuerte que resulta posible, también con aceites básicos muy viscosos, lograr un efecto de enfriamiento muy brusco a temperatura elevada. Hasta ahora se fabricaban aceites de enfriamiento brusco de alto rendimiento, de efecto muy brusco, normalmente con viscosidades hasta aproximadamente $2^{\circ}\text{E}/50^{\circ}\text{C}$. De acuerdo con la presente invención es posible emplear aceites de viscosidades considerablemente más elevadas, por ejemplo, de $3,5$ o $4,5^{\circ}\text{E}/50^{\circ}\text{C}$, lográndose entonces, por lo menos, en la zona de elevadas temperaturas superficiales en las piezas a tratar, un efecto de enfriamiento tan brusco que por ejemplo, también los aceros sin alear se pueden templear impecablemente.
- La ventaja de tales aceites de enfriamiento brusco de alto rendimiento relativamente viscosos es evidente: tienen, al seleccionarse convenientemente el tipo de aceite básico, una zona de ebullición que se encuentra a una temperatura más elevada y por lo tanto, a iguales temperaturas de aplicación, en comparación con los aceites de alto rendimiento más flúidos, una tendencia a la evaporación decisivamente inferior, lo que resulta interesante por las razones siguientes:
1. Con ello es posible reducir la formación de humos al templear en baños abiertos, de manera que se forme menos humo de aceite en las naves de la factoría (lo que también es una ventaja desde el punto de vista fisiológico para el trabajador) y que a continuación



- se cede a la atmósfera ambiente.
2. Los aceites de alto rendimiento más viscosos ofrecen, por lo tanto, ventajas esenciales en las modernas instalaciones de tratamiento térmico cerradas, que trabajan como hornos de paso continuo con pozo de caída herméticamente cerrados, o que están desarrollados como hornos de ante-cámara herméticos al gas, en los cuales las piezas se enfrían bruscamente bajo gas protector en la ante-cámara.
5. En ambos casos es indeseable la evaporación del aceite, ya que influencia en forma perjudicial la atmósfera en el horno y además está dada la posibilidad de formación de hollín. Además puede presentarse el caso de una formación de sobrepresiones peligrosas en la ante-cámara.
10. Hasta ahora había que hacerse cargo de estos inconvenientes o por el contrario. emplear aceites más viscosos que, sin embargo, en su comportamiento de enfriamiento brusco no satisfacían. Los aceites de la presente invención cubren, por lo tanto, especialmente en su modificación con aceites básicos más viscosos y resistentes a la evaporación, un hueco muy importante.
15. Se ha descubierto además que el efecto de los aditivos de la presente invención, se puede aumentar más aún mediante los materiales ya conocidos para aumentar el efecto de enfriamiento brusco. Especialmente adecuado, ha demostrado ser a este efecto, el sulfonato de petróleo, como se desprende de la curva "c" del ejemplo 4 a continuación. Como aditivos resultan
- 20.
- 25.
- 30.



además adecuados los extractos de la refinación de solventes, especialmente los extractos de furfurool.

Ejemplos de ejecución con curvas de enfriamiento.

5. Para el establecimiento de las curvas de enfriamiento se empleó un cuerpo de ensayo cilíndrico de acero resistente a la cascarilla (X Cr Ni Si 20 12) de 10 mm \varnothing y 60 mm de longitud. En el centro de este cuerpo de ensayo se montó un termoelemento miniatura de la firma Philips. Se trata de un elemento especial de Cromel-Alumel que completo con el tubo protector, tiene un \varnothing de solo 1 mm. El cuerpo de ensayo se calentó en un horno eléctrico a 800°C y se enfrió bruscamente en aproximadamente 600 g del aceite a comprobar. El baño de aceite y el cuerpo de ensayo no se movieron durante el proceso. La curva de la temperatura se registró fotográficamente sobre una película por encima de la escala del tiempo. La temperatura del aceite era al principio cada vez de 50°C.

Como aceites básicos se emplearon:

20. Aceite básico A - Aceite de husillo refinado (a base de nafteno).

Densidad/20°C	0,877
Punto de inflamación	164°C
Punto de combustión	196°C
Viscosidad	2,6 ² E/20°C
	1,5 ² E/50°C

25.

- Aceite básico B - Solvente-refinado (a base de parafina)

Densidad/20°C	0,887
Punto de inflamación	205°C
Punto de combustión	245°C
Viscosidad	10,0 ² E/20°C
	2,8 ² E/50°C

30.



5. Todas las curvas de enfriamiento se han resumido en las hojas de curvas de las figuras 1 a 4 adjuntas, en las cuales se ha registrado la temperatura medida en grados centígrados T ($^{\circ}\text{C}$) sobre el tiempo medido en segundos t (s).

EJEMPLO 1 :

10. Como se aprecia de la hoja de curvas de la figura 1 se determinó la curva de enfriamiento "a" del aceite básico A por sí solo, que se compara con el mismo aceite con un aditivo de 5% de resina de cumarona-indeno de distintos puntos de reblandecimiento. Los puntos de reblandecimiento de la resina adicionada ascendieron en la curva "b" a EP 15 $^{\circ}$, en la curva "c" a EP 55 $^{\circ}$, en la curva "d" a EP 85 $^{\circ}$ y en la

15. curva "e" a EP 125 $^{\circ}$. (Los puntos de reblandecimiento se determinan según Kraemer-Sarnow, según DIN 53180 o bien DIN 1995 U 5). La hoja de curvas 1 permite apreciar claramente que el efecto de enfriamiento brusco en cada uno de los casos aumenta considerable-

20. mente, en comparación con el aceite básico sin aditivo y además sigue aumentando según aumenta el EP de la resina adicionada.

EJEMPLO 2 -

25. El ejemplo de ejecución quiere demostrar que el efecto de enfriamiento brusco, según la presente invención, no solo aumenta según sube el EP del aditivo empleado, sino también con su cantidad. En la hoja de curvas de la figura 2 representa la curva "a" nuevamente la curva de enfriamiento del aceite básico A, la curva "b" la curva del aceite básico con 3% de

30.



adición de resina, la curva "c" con 5% de aditivo de resina y "d" la curva del aceite básico con 10% de adición de resina.

5. La resina empleada fue también aquí una resina de cumarona-indeno del EP 85°C.

EJEMPLO 3 :

10. El aceite básico (curva "a") empleado en la figura 3 fue también el aceite básico A. Las curvas "b", "c" y "d" son las curvas de enfriamiento con un aditivo de 5% de resina K.W. (véase arriba) del EP 65°C, o bien 95°C o bien 105°C. Las curvas permiten apreciar que el efecto de las resinas K.W. corresponde ampliamente al de la resina cumarona-indeno de los Ejemplos 1 y 2.

15. EJEMPLO 4 :

20. En la forma anteriormente descrita significa la curva "a" de la figura 4 la curva de enfriamiento del aceite básico B empleado en este ejemplo de ejecución sin aditivos. La curva "b" es la curva de enfriamiento del aceite básico B con un aditivo del 5% de resina de cumarona-indeno del EP 85°C. La curva "c" permite apreciar finalmente que el efecto, según la curva "b" se puede mejorar considerablemente mediante la adición ulterior de 2% de sulfonato de petróleo.

25.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio



- fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 23 de Octubre de 1965, bajo el Nº H. 57.499 VIa/18c, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años, en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ACEITE REFRIGERANTE"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para preparar un aceite refrigerante, para el enfriamiento brusco de aleaciones de hierro, caracterizado porque comprende adicionar a un aceite básico de origen nafténico un aditivo de materiales orgánicos de alto grado de polimerización, insaponificables, para lograr un efecto de enfriamiento más brusco, constituido por polímeros de aromatos libres de azufre, heterociclos y/o ciclodienos con dobles enlaces en el anillo y/o una cadena lateral en tamaños de molécula de 3 a 20, preferentemente de 6 a 12 moles, un peso molecular medio de más de 250 hasta aproximadamente 3000, preferentemente entre aproximadamente 400 y 1500, y un peso específico superior a 1.
15. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque al aceite básico se agregan polímeros y/o polímeros mixtos de uno o varios de los compuestos del grupo estírol, cumarona, indeno, ciclo-pentadieno y/o resina de hidrocarburos con enlaces dobles en el anillo y/o una cadena lateral en tamaños
- 20.
- 25.
- 30.



- de molécula de 3 a 20 y preferentemente de 6 a 12 moles, un peso molecular medio de más de 250 hasta aproximadamente 3000, preferentemente entre 400 y 1500 aproximadamente y un peso específico superior a 1, en cantidades de aproximadamente del 3 al 10%.
5. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque los aditivos empleados dan en el ensayo carbónico, según Conradson, un índice de 4 y más.
10. 4ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque adicionalmente al aditivo más altamente polimerizado se agregan compuestos de bajo grado de polimerización del mismo monómero.
15. 5ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como aditivos se emplean resinas de hidrocarburo.
- 6ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade adicionalmente estírol.
20. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque al aceite de templear se añaden además de los aditivos mencionados en las reivindicaciones 1ª a 6ª, sulfonato de petróleo.
25. 8ª.- "Procedimiento para preparar un aceite refrigerante"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

2760



Esta Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 OCT. 1961

HOUGHTON-CHIMIE, G.m.b.H.,

J. GOMEZ ACEBO Y MORA

D.P. Firmado: E. Hernández Rula

ESCALA VARIABLE

Fig. 3

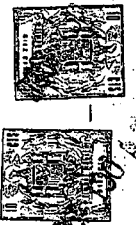
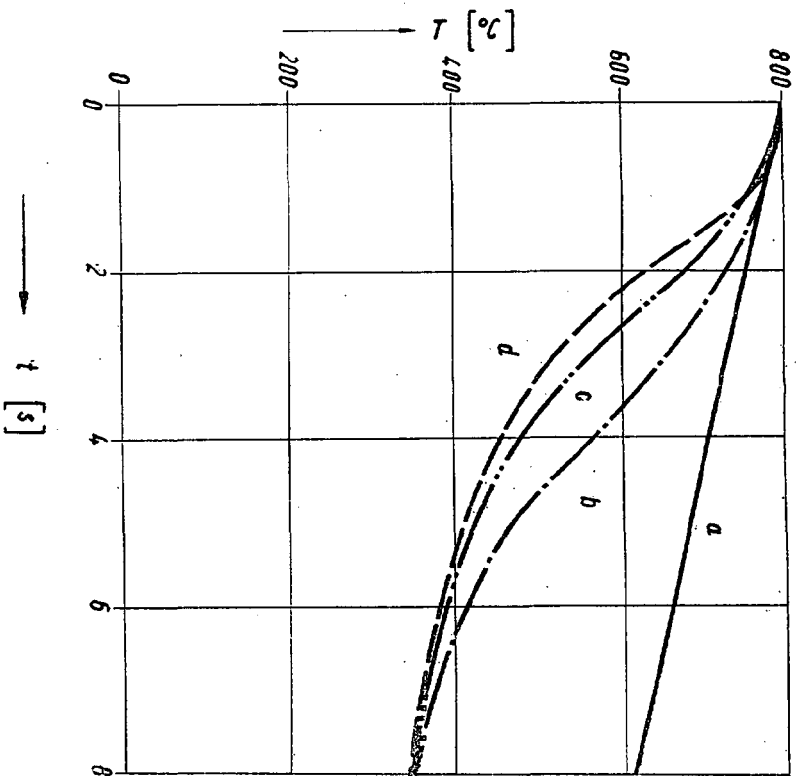
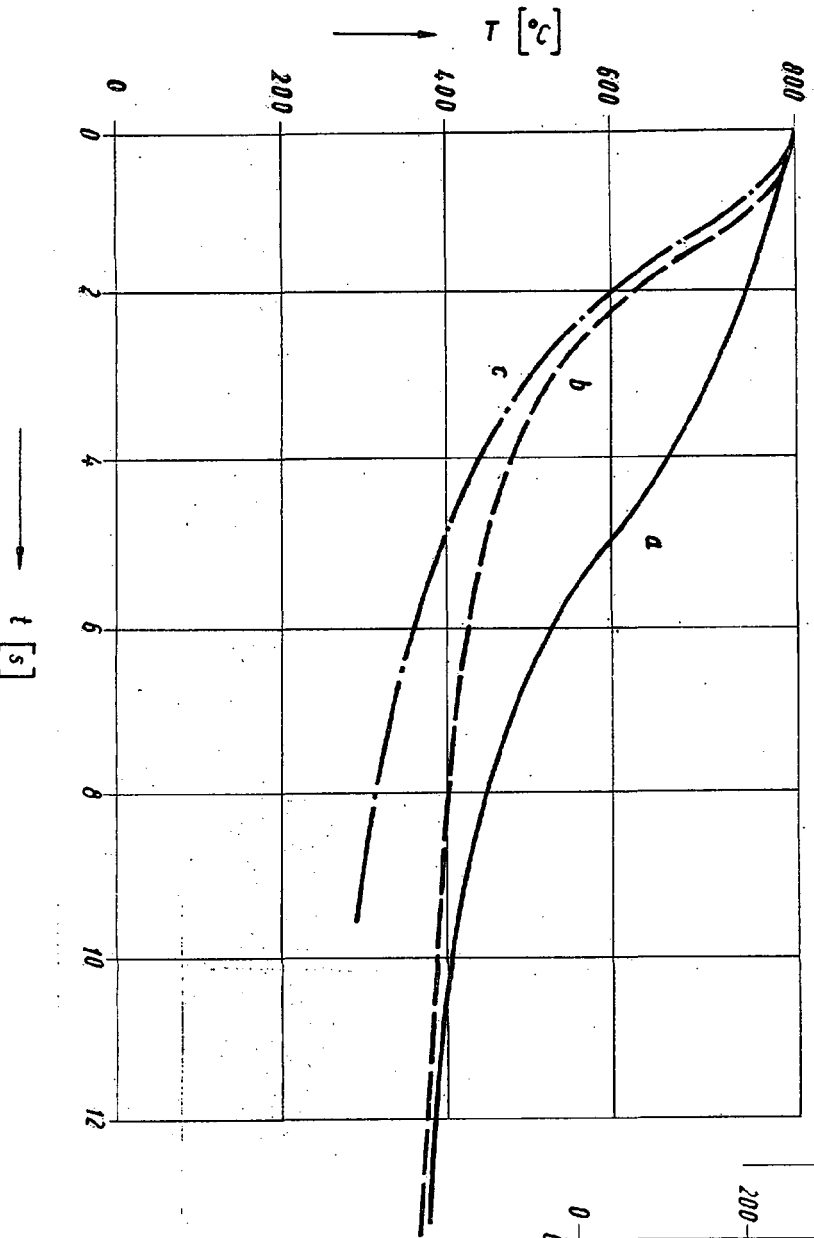
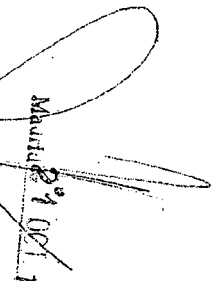


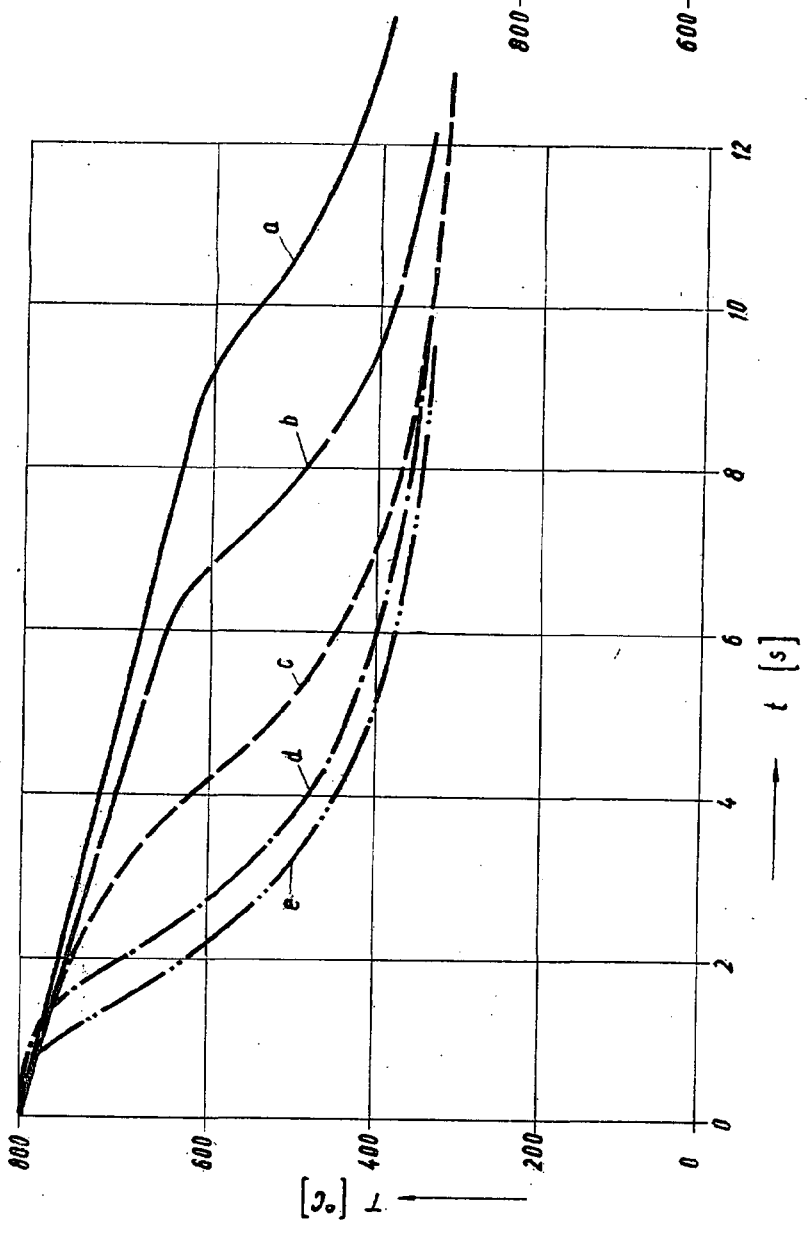
Fig. 4




 Madrid 21 OCT 1951
 J. MONTEZ AGUIRO Y MODER
 C/ de Financiera Fr. Encarnación 100
 Madrid

332.555

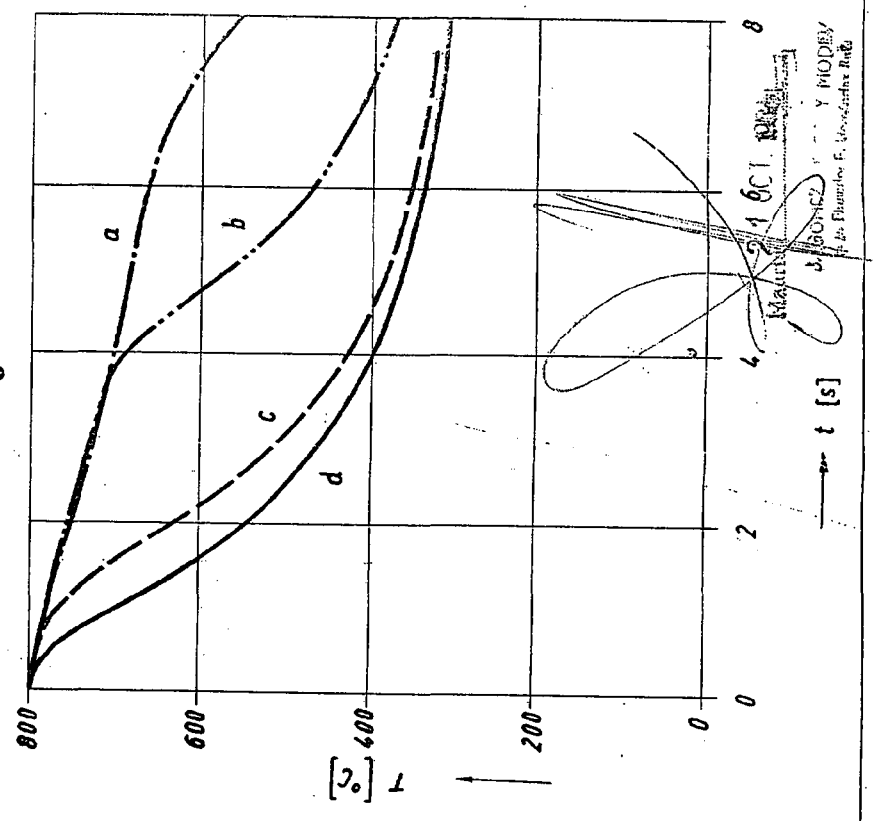
Fig. 1



332.555

ESCALA VARIABLE

Fig. 2



21 OCT 1961
 J. BONCZ Y MOSEY
 de Chemie, Houghton Chem. Co.