



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0519409-1 B1

(22) Data do Depósito: 26/12/2005

(45) Data de Concessão: 17/11/2015

(RPI 2341)



(54) Título: COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE PARA TRABALHO A FRIO E MÉTODO DE TRABALHO A FRIO EMPREGANDO A MESMA

(51) Int.Cl.: C10M 125/10; C10M 141/08; C10M 163/00; B21C 9/00; B21J 3/00; C10M 135/16; C10M 135/18; C10M 135/36; C10M 159/20; C10N 10/02; C10N 10/04; C10N 20/00

(30) Prioridade Unionista: 24/12/2004 JP 2004-374557

(73) Titular(es): NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION

(72) Inventor(es): YASUNOBU MURAI, MASAKI NAKANE, HIDENORI OGAWA, YASUNARI OSHIMOTO, KAZUYOSHI OHASHI, MASAHICO FUKUHARA, YUJI MISHIMA, KEISHI MATSUMOTO

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE PARA TRABALHO A FRIO E MÉTODO DE TRABALHO A FRIO EMPREGANDO A MESMA"**.

Campo Técnico

[001] A presente invenção refere-se a uma composição lubrificante para trabalho a frio e um método de trabalho a frio empregando uma tal composição. Mais particularmente, pertence a uma composição lubrificante que é livre de compostos de cloro que podem ter problemas com respeito a carcinogenicidade e geração de dioxina, o qual exiba boa lubrificação e propriedades antiemperramento mesmo em cunhagem a frio e formação de cano a frio, ambos dos quais facilmente causam emperramento e têm graves requisitos de lubrificação (um tal tipo de trabalho a seguir referido como "metaloplastia dura), e que seja compatível com o ambiente e menos inflamável, e um método de trabalho a frio empregando uma tal composição.

Técnica Antecedente

[002] Até agora, um agente de oleosidade tal como uma gordura ou óleo graxo, um ácido graxo, ou um éster e/ou um agente de pressão extrema (agente EP) tal como um composto contendo enxofre, cloro ou fósforo foi adicionado a um óleo lubrificante para uso em trabalho a frio tal como cunhagem a frio a fim de melhorar sua ação lubrificante. Entre vários agentes de pressão extrema, os agentes de pressão extrema contendo cloro tal como parafinas cloradas e ésteres de ácido graxo clorados são menos caros comparados com outros agentes de pressão extrema, têm boas propriedades lubrificantes, e são menos inflamáveis, uma vez que eles são adicionados a uma composição lubrificante que é empregada para metaloplastia dura tal como cunhagem a frio.

[003] Entretanto, os compostos de cloro têm os problemas que eles podem ser carcinogênicos ou gerar dioxina.

[004] Quanto a carcinogenicidade, algumas parafinas cloradas específicas, por exemplo, são classificadas como Grupo 2B (substâncias possivelmente carcinogênicas) por IARC (Agência Internacional para Pesquisa em Câncer). Além disso, a venda de um produto para metaloplastia que contenha parafinas cloradas específicas em uma concentração maior do que 1% é proibida na União Européia do ponto de vista que precauções especiais são necessárias para limitar o risco a organismos aquáticos.

[005] Foi observado que quando um óleo lubrificante de excreção contendo um composto de cloro é desfeito por incineração, o cloreto de hidrogênio (HCl) que causa poluição no ar pode ser gerado durante a queima, ou dioxina pode ser gerada dependendo da temperatura da queima durante a incineração, igualmente induzindo a poluição ambiental.

[006] Em vista destes problemas com respeito à saúde e ao ambiente global, o uso de um óleo lubrificante para metaloplasia que contém composto de cloro tal como parafina clorada tem sido crescentemente desfavorecido em muitos países.

[007] Por esta razão, as composições lubrificantes para trabalho a frio que são livres de compostos clorados tal como parafinas cloradas têm sido desenvolvidas.

[008] Por exemplo, um lubrificante do tipo para uso em cunhagem compreendendo um sal de metal alcalino terroso (um fenato, um carboxilato, ou um sulfonato) com uma basicidade elevada dispersa em uma base de óleo é proposto na JP H08-333594 A1. Um óleo lubrificante compreendendo um óleo base ao qual um sulfonato de petróleo de basicidade elevada e um agente de pressão extrema tal como um sal de cálcio de um éster de ácido fosfórico ou uma gordura sulfurizada ou óleo graxo ou óleo graxo são adicionados, é proposto na JP H08-34988 A1. Um óleo lubrificante compreendendo um óleo base no

qual um agente de fortalecimento de película tal como um ZnDTP (di-
alquilditiofosfato de zinco) ou banha sulfurizada e um carboidrato tal
como amido ou seu derivado são dispersos, é proposto na JP H06-
256784 A1.

Descrição da Invenção

[009] Cada das composições lubrificantes propostas nos docu-
mentos de patentes supracitados que não contêm um composto de
cloro orgânico, tem a desvantagem que lubrificação suficiente e pro-
priedades antiemperramento não são obtidas em metaloplasia dura.
Conseqüentemente, há ainda uma necessidade de uma composição
lubrificante para metaloplasia que pode prevenir a poluição ambiental
causada por um composto de cloro, que pode exibir boa propriedade
antiemperramento mesmo em metaloplasia dura, e que é menos in-
flamável.

[0010] A presente invenção fornece uma composição lubrificante
para trabalho a frio e um método de trabalho a frio empregando uma
tal composição no qual a composição é livre de compostos de cloro
que possam causar os problemas de carcinogenicidade e geração de
dioxina, exibam boas propriedades lubrificantes e antiemperramento
mesmo em cunhagem a frio ou formação de cano a frio que facilmente
causa emperramento (isto é, em metaloplasia dura), e que sejam
compatíveis com o ambiente e menos inflamáveis.

[0011] A presente invenção é com base na descoberta que uma
composição lubrificante contendo um carbonato de metal alcalino ter-
roso e/ou metal alcalino (particularmente um tendo uma estrutura de
cristal específica) e um hidróxido de metal alcalino terroso e/ou metal
alcalino em uma certa proporção exibe boas propriedades lubrificantes
e antiemperramento na ausência de um composto de cloro.

[0012] No trabalho a frio sob severas condições de trabalho, a
temperatura do óleo lubrificante que é empregado pode alcançar a

150°C ou mais. Aumentando-se a proporção de um carbonato de metal alcalino terroso e/ou metal alcalino na composição, a proporção de um material inflamável pode ser diminuída, desse modo fazendo com que a composição seja menos inflamável.

[0013] Uma composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a presente invenção contém pelo menos um carbonato selecionado de carbonatos de metal alcalino e carbonatos de metal alcalino terroso e pelo menos um hidróxido selecionado de hidróxidos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalino terroso em um óleo de base lubrificante e é livre de compostos de cloro. A composição lubrificante para trabalho a frio é caracterizada pelo fato de que o teor do carbonato na composição é pelo menos 10% em massa e menos do que 100% em massa ao mesmo tempo em que o teor do hidróxido é maior do que 0 parte em massa e no máximo 5 partes em massa por 100 partes em massa do carbonato.

[0014] A composição lubrificante para trabalho a frio pode exibir boas propriedades lubrificantes e antiemperramento mesmo em cunhagem a frio e formação de cano a frio as quais têm graves requerimentos de lubrificação e as quais tendem a facilmente causar emperramento (tal como laminação a frio com processo "pano de peregrino" por exemplo). Além disso, a composição tem baixa inflamabilidade. Além disso, a composição exibe bom desempenho lubrificante sem o auxílio de um composto de cloro que é problemático com respeito a carcinogenicidade e geração de dioxina, de modo que seja compatível com o ambiente.

[0015] A composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a presente invenção abrange a seguinte modalidade preferida.

- A composição também contém pelo menos um sal de metal selecionado de sulfonatos de metal alcalino terroso e metal alcalino, salicilatos, fenatos e carboxilatos. Isto torna possível fornecer a composição

lubrificante com atividade dispersante detergente. O teor deste sal de metal é preferivelmente de 1 a 50 partes em massa por 100 partes em massa do carbonato.

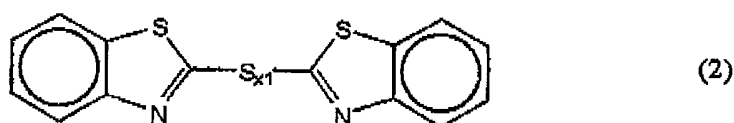
- A composição também contém um composto organosulfurado tendo um átomo de carbono ao qual um átomo de enxofre e um átomo de nitrogênio ou oxigênio são ligados, e o teor do composto organosulfurado na composição é de 0,1% a 50% em massa. É possível conseguir também lubricidade melhorada desta maneira.
- O carbonato tem uma estrutura de cristal amorfa, desse modo outra propriedade antiemperramento melhorada pode ser obtida.
- O carbonato tem um diâmetro de partícula médio não maior do que 0,5 micrômetro. Novamente, outra propriedade antiemperramento melhorada pode ser desse modo obtida.
- O metal alcalino é sódio, e o metal alcalino terroso é cálcio. Isto leva a custos diminuídos com o material, e torna possível estavelmente fornecer a composição lubrificante.
- A composição tem um ponto de fulgor de 150°C ou mais elevado, desse modo tornando possível usar a composição lubrificante seguramente mesmo para trabalho a frio sob condições graves que levem a uma temperatura aumentada da composição.

[0016] O composto organosulfurado é preferivelmente pelo menos um selecionado dos compostos tendo as fórmulas (1) a (12):

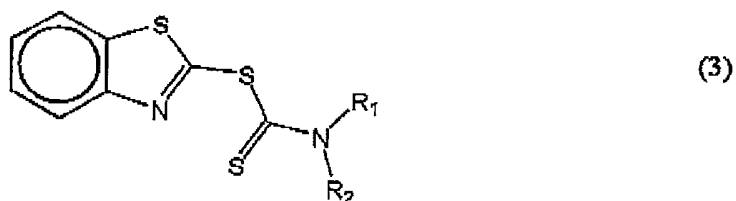
Fórmula 1



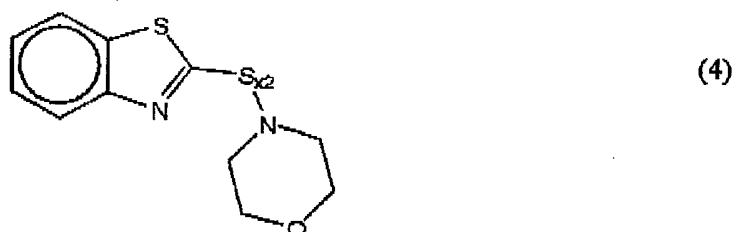
Fórmula 2



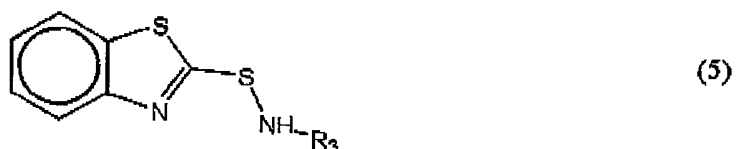
[0017] onde x_1 é um número inteiro de 2 a 4.

Fórmula 3

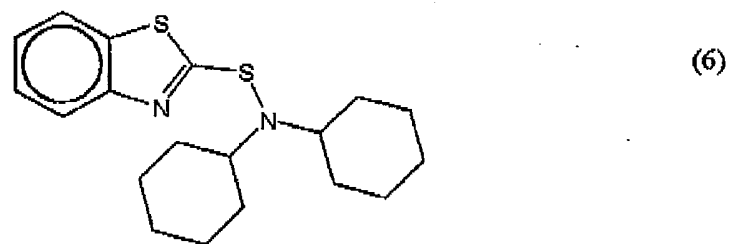
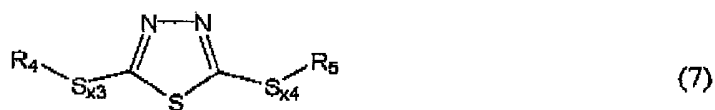
[0018] onde R_1 e R_2 são cada $-CH_3$ ou $-C_2H_5$ e podem ser iguais ou diferentes um do outro.

Fórmula 4

[0019] onde x_2 é 1 ou 2.

Fórmula 5

[0020] onde R_3 é $-C(CH_3)_3$ ou $-C_6H_{11}$.

Fórmula 6Fórmula 7

[0021] onde x_3 e x_4 são cada um número inteiro de 2 a 4 e podem ser iguais ou diferentes um do outro, e R_4 e R_5 são cada $-C_8H_{17}$, -

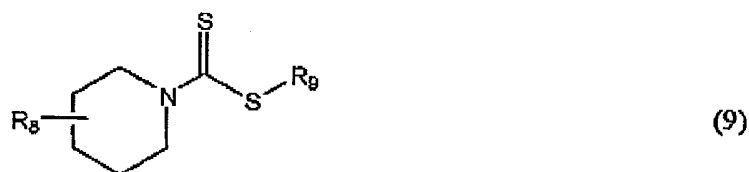
$C_{12}H_{25}$ ou $-C(S)N(C_2H_5)_2$ e podem ser iguais ou diferentes um do outro.

Fórmula 8



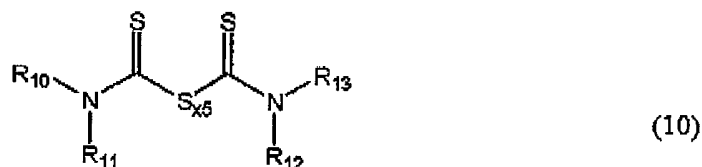
[0022] Onde R_6 e R_7 são cada $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, $-C_6H_5$, ou $-CH_2C_6H_5$ e podem ser iguais ou diferentes um do outro, e M é Na , K , ou $\frac{1}{2} Ca$.

Fórmula 9



[0023] onde R_8 é H ou $-CH_3$, e R_9 é $-C_5H_{10}NH_2$ ou $-CH(CH_3)C_4H_8NH_2$.

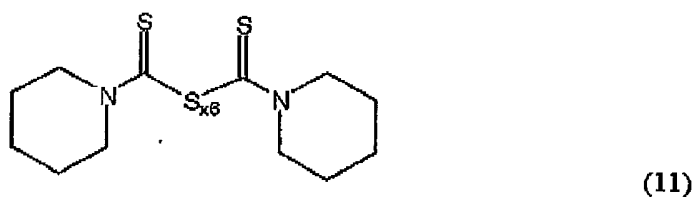
Fórmula 10



[0024] onde R_{10} , R_{11} , R_{12} , e R_{13} são cada $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, ou

[0025] $-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ e podem ser iguais ou diferentes um do outro, e x_5 é um número inteiro de 1 a 4.

Fórmula 11



[0026] onde x_6 é um número inteiro de 1 a 4.

Fórmula 12

[0027] onde R_{14} e R_{15} são cada H, $-\text{CH}_3$, ou $-\text{C}_2\text{H}_5$ e podem ser iguais ou diferentes de cada outro, e R_{16} e R_{17} são cada $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, ou $-\text{C}_6\text{H}_5$ e podem ser iguais ou diferentes de cada outro.

[0028] De acordo com a presente invenção, um método de trabalho a frio caracterizado por submeter um material a ser trabalhado por trabalho a frio empregando a composição lubrificante supracitada para trabalho a frio é também fornecido. Este método torna possível realizar o trabalho a frio satisfatoriamente sobre o material a ser trabalhado devido às boas propriedades lubrificantes e antiemperramento da composição lubrificante para trabalho a frio que é empregado.

[0029] Um método de trabalho a frio de acordo com a presente invenção pode realizar trabalho a frio satisfatoriamente em um material a ser trabalhado o qual é um aço inoxidável, um aço de liga, alumínio, cobre, titânio, níquel, e uma liga destes.

[0030] O uso da composição lubrificante supracitada para trabalho a frio tendo boas propriedades lubrificantes e antiemperramento permitem os seguintes benefícios:

- Torna possível fabricar produtos trabalhados a frio tal como canos e tubos de metal, arames de metal, bastões e barras de metal, ou lingotes; e
- Torna possível realizar o trabalho tal como cunhagem a frio e formação de cano a frio de uma maneira estável.

Breve Descrição do Desenho

[0031] A figura 1 é uma vista explanatória esquematicamente mostrando uma máquina de teste empregada em um teste de alisamento.

Melhor Modo de Realizar a Invenção

[0032] Composição lubrificante para trabalho a frio

[0033] Uma composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a presente invenção contém um carbonato de metal alcalino terroso e/ou metal alcalino (a seguir referido simplesmente como um "carbonato") e um hidróxido de metal alcalino terroso e/ou metal alcalino (a seguir referido simplesmente como um "hidróxido") em um óleo de base lubrificante e é livre de compostos de cloro. O carbonato e hidróxido estão presentes no óleo de base no estado disperso, porém eles podem parcialmente ser dissolvidos neste.

[0034] O "óleo de base lubrificante" não está limitado a um tipo particular, e qualquer óleo de base lubrificante conhecido pode ser empregado. O óleo de base lubrificante inclui óleos minerais, gorduras e óleos graxos, e óleos lubrificantes sintéticos, por exemplo. Os óleos minerais incluem querosene, óleo leve, óleo de fuso, óleo de máquina, óleo neutro, óleo de turbina, óleo de cilindro e parafina líquida. As gorduras e óleos graxos incluem sebo de carne de vaca, banha, óleo de semente de colza, óleo de coco, dendezeiro, e óleo de farelo de arroz, bem como óleos hidrogenados destes. Os óleos sintéticos incluem ácidos graxos derivados das gorduras descritas acima e óleos graxos, ésteres de ácido graxo e um álcool, poli(alfa-olefinas) tal como polibuteno, polióis tal como polietileno glicol e ésteres de poliálcool, poliéteres ou poliésteres, e álcoois mais elevados. O "óleo de base lubrificante" pode ser constituído por um ou mais óleos.

[0035] O teor do óleo de base lubrificante na composição lubrificante para trabalho a frio não está limitado a, porém é preferivelmente na faixa de 1% a 90%, mais preferivelmente de 5% a 80%, ainda mais preferivelmente de 10% a 70%, e mais preferivelmente de 10% a 60% em massa com base na massa da composição (massa total de todos os constituintes constituindo a composição).

[0036] Para o carbonato, o "metal alcalino" inclui lítio, sódio, e po-

tássio, e o "metal alcalino terroso" inclui magnésio, cálcio e bário. Os exemplos específicos do carbonato incluem carbonato de lítio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, e carbonato de bário. Destes, considerando como uma alternativa para um composto de cloro que é caro, carbonato de sódio e carbonato de cálcio, são preferidos uma vez que eles são caros e torna possível estavelmente fornecer uma composição lubrificante. Um ou mais carbonatos podem ser empregados.

[0037] A estrutura de cristal dos carbonatos não está limitada a uma forma específica. Para carbonatos de metal alcalino terroso, as possíveis estruturas de cristal incluem vaterita, calcita, amorfa. É preferível usar um carbonato que seja amorfo na estrutura de cristal uma vez que uma composição lubrificante para trabalho a frio tendo propriedade antiemperramento melhorada pode ser obtida. Dois ou mais carbonatos tendo estruturas de cristal diferentes podem realmente ser empregado.

[0038] O diâmetro de partícula médio dos carbonatos não está limitado a cada um, porém é preferivelmente não maior do que 0,5 micrômetro (e geralmente pelo menos 0,001 micrômetro), e mais preferivelmente não maior do que 0,3 micrômetro e ainda mais preferivelmente não maior do que 0,1 micrômetro. A razão pela qual o diâmetro de partícula médio é preferivelmente não maior do que 0,5 micrômetro é pelo fato de que é possível para obter uma composição lubrificante para trabalho a frio tendo propriedade antiemperramento melhorada.

[0039] O teor dos carbonatos é pelo menos 10% e menos do que 100% (geralmente no máximo 95%) em massa com base na massa da composição. É preferivelmente na faixa de 10% a 90%, mais preferivelmente de 10% a 90%, mais preferivelmente de 10% a 80%, ainda mais preferivelmente de 10% a 70%, e mais preferivelmente de 15% a 65% em massa. Se este teor excede 10% em massa, uma composi-

ção lubrificante para trabalho a frio tendo boas propriedades antiemperramento e lubricidade, não pode ser obtida. Além disso, não é possível para a composição lubrificante ter um ponto de fulgor suficientemente aumentado.

[0040] O "metal de álcali" e "metal alcalino terroso" no hidróxido descrito acima incluem as mesmas espécies de metal como listado acima para cada destas classes com respeito aos carbonatos. O metal alcalino e/ou metal alcalino terroso particular constituindo hidróxido pode ser igual ou diferente do metal alcalino particular e/ou metal alcalino terroso constituindo o carbonato. Os exemplos específicos do hidróxido incluem hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio, e hidróxido de bário. Um ou mais hidróxidos podem ser empregados.

[0041] O teor dos hidróxidos, quando expressado como partes em massa por 100 partes em massa do carbonato, é maior do que 0 parte em massa e não maior do que 5 partes em massa (geralmente, pelo menos 0,01 parte em massa). É preferivelmente na faixa de 0,05 a 5 partes em massa, e mais preferivelmente de 0,05 a 4 partes em massa, e mais preferivelmente de 0,09 a 3,5 partes em massa. Se o teor dos hidróxidos excede 5 partes em massa, a propriedade antiemperramento suficiente não pode ser obtida. O teor dos hidróxidos pode ser determinado por um método de titulação comum tal como titulação por neutralização com um ácido.

[0042] O teor dos hidróxidos, quando expresso como % em massa com base na massa da composição, é geralmente maior do que 0% e menor do que 5%, preferivelmente na faixa de 0,05% a 4%, e mais preferivelmente de 0,05% a 3%, ainda mais preferivelmente de 0,05% a 2%, e mais preferivelmente de 0,1% a 1% em massa.

[0043] Incorporando-se o hidróxido na faixa de teor descrita acima, é possível obter uma composição lubrificante para trabalho a frio tendo

boas propriedades antiemperramento e lubricidade.

[0044] Os carbonatos e os hidróxidos podem ser obtidos por uma reação química, ou eles podem ser produtos comercialmente disponíveis. Os produtos comercialmente disponíveis destes compostos podem ser obtidos na forma de pó. É também possível obter esses compostos na forma de uma solução ou dispersão contendo um hidróxido e carbonato de metal alcalino terroso e/ou metal alcalino uniformemente dissolvido ou disperso em um meio apropriado (um solvente inorgânico ou um solvente orgânico, e particularmente um óleo para uso como um óleo de base lubrificante).

[0045] Uma composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a presente invenção é livre de compostos de cloro. A expressão "composto de cloro" indica qualquer composto orgânico ou inorgânico contendo um ou mais átomos de cloro. Os exemplos específicos de um tal composto incluem agentes de pressão extrema contendo cloro tal como parafina clorada e gorduras e óleos graxos clorados, solventes clorados tal como tetracloreto de carbono, tricloroetileno, e cloreto de metileno, solventes fluorinados contendo cloro tal como clorofluorocarbonetos, e compostos de cloro inorgânicos tal como cloreto de amônio.

[0046] Uma composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a presente invenção que é "livre de compostos clorados" idealmente tem 0% do teor de compostos contendo cloro. Entretanto, ele abrange uma composição contendo uma quantidade leve e um composto contendo cloro devido à contaminação por impurezas inevitáveis ou razão similar. A presente invenção não exclui uma composição lubrificante para trabalho a frio contendo compostos clorados em uma quantidade maior do que 0% e não maior do que 1% em massa com base na massa da composição. Neste caso, o teor do composto de cloro é preferivelmente no máximo 0,5%, mais preferivelmente no má-

ximo 0,1%, ainda mais preferivelmente no máximo 0,01%, e mais preferivelmente no máximo 0,001% em massa.

[0047] Uma composição lubrificante de acordo com a presente invenção pode também incluir pelo menos um sal de metal selecionado de sulfonatos, salicilados, fenatos e carboxilados de metal alcalino terroso ou metal alcalino. Como um resultado, torna-se possível fornecer a composição lubrificante com atividade dispersante detergente.

[0048] O "metal alcalino" e "metal alcalino terroso" para o sal de metal inclui a mesma espécie de metal como listado acima para cada dessas classes. O "metal alcalino" e "metal alcalino terroso" particulares constituindo o sal de metal podem ser iguais ou diferentes do metal alcalino terroso e/ou metal alcalino constituindo o carbonato e/ou hidróxido.

[0049] Os "sulfonados" incluem sais de metal alcalino e sais de metal alcalino terroso de um ácido sulfônico tal como sulfonato de petróleo, um ácido sulfônico de alquila aromática tal como ácido alquilbenzenossulfônico, um ácido sulfônico de alquila, ou ácido poliisobutenilsulfônico. Os "salicilatos" incluem sais de metal alcalino e sais de metal alcalino terroso de um ácido salicílico tal como um ácido alquil-salicílico. Os "fenatos" incluem sais de metal alcalino e sais de metal alcalino terroso de um fenol tal como fenol ou um alquilfenol. Os "carboxilados" incluem sais de metal alcalino e sais de metal alcalino terroso de um ácido carboxílico tal como polibuteno maléico, um ácido graxo, ou uma resina acrílica modificada por carboxila. Um ou mais sais de metal podem ser empregados.

[0050] O sal de metal tal como um sal de metal alcalino e/ou metal alcalino terroso de um sulfonato, salicilato, fenato ou carboxilato pode ser preparado soprando-se dióxido de carbono em um sistema que é uma solução do ácido correspondente, isto é, um ácido sulfônico, um ácido salicílico, um fenol, ou um ácido carboxílico dissolvido em um

óleo de base e que contém um hidróxido (e/ou dióxido) de metal alcalino e/ou metal alcalino terroso adicionado à solução.

[0051] Geralmente, o hidróxido de metal alcalino terroso e/ou terra alcalina é empregado em uma quantidade em excesso. Neste caso, o sal de metal resultante contém um carbonato de metal alcalino terroso e/ou metal alcalino e em alguns casos hidróxido de metal alcalino terroso e/ou metal alcalino, então se torna um sal básico. O número de base do sal de metal depende da quantidade do hidróxido de metal alcalino terroso e/ou metal alcalino adicionado ao sistema, e um sal de metal tendo um número de base elevado de 100 mg-KOH/g pode ser formado em alguns casos. O número de base do sal de metal que é empregado na presente invenção não é limitado.

[0052] Quando uma composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a presente invenção contém um sal de metal tal como um sulfonato e o sal de metal contém um carbonato e/ou hidróxido de metal alcalino e/ou metal alcalino terroso, a quantidade do carbonato e/ou hidróxido contido no sal de metal é incluída na quantidade do "carbonato" e/ou "hidróxido" descrito acima como os constituintes essenciais na composição de acordo com a presente invenção.

[0053] O teor do sal de metal (um sal de metal alcalino e/ou metal alcalino terroso de um sulfonato, salicilato, fenato e/ou carboxilato) é preferivelmente de 1 a 50 partes, mais preferivelmente 1 a 40 partes, e ainda mais preferivelmente 5 a 30 partes em massa, expressa como a massa do sal de metal por 100 partes em massa do carbonato. Quando o sal de metal contém um carbonato e/ou hidróxido, a massa do carbonato e/ou hidróxido no sal é excluída da massa como o sal de metal propriamente dito.

[0054] Uma composição lubrificante de acordo com a presente invenção pode também conter um composto organosulfurado tendo um átomo de carbono ao qual um átomo de enxofre e um átomo de nitro-

gênio ou oxigênio são ligados a fim de também melhorar a lubricidade da composição. O composto organosulfurado inclui compostos orgânicos tendo uma porção tal como $\text{N}=\text{C}-\text{S}$, $\text{N}-\text{C}=\text{S}$, $\text{N}-\text{C}-\text{S}$, $\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $\text{O}=\text{C}-\text{S}$, $\text{O}-\text{C}=\text{S}$, $\text{O}-\text{C}-\text{S}$ ou $\text{O}=\text{C}=\text{S}$, por exemplo, Os exemplos preferidos dos compostos organosulfurados são aqueles das fórmulas precedentes (1) a (12), que tornam possível garantir que uma composição lubrificante tendo lubricidade melhorada adicional seja obtida. Um ou mais compostos organosulfurados podem ser empregados.

[0055] O teor do composto organosulfurado não está limitado, porém é preferivelmente de 0,1% a 50%, mais preferivelmente de 1% a 40%, e ainda mais preferivelmente de 5% a 30% em massa com base na massa da composição. Quando o teor está dentro da faixa supracitada, é possível obter uma composição lubrificante tendo lubricidade melhorada adicional.

[0056] Uma composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a presente invenção pode incluir, além dos constituintes descritos acima, vários aditivos que são adicionados aos óleos convencionais para trabalho plástico se necessário. Os exemplos de tais aditivos incluem agentes de oleosidade tal como ésteres e alquilaminas impedidos; agentes de pressão extrema incluindo compostos organosulfurados tais como polissulfetos e gorduras sulfurizados e óleos graxos; composto organofosforoso tal como ésteres de fosfato e fosfito e fosfato ácido e ésteres de fosfito; sais organometálicos tal como ditiofosfato de zinco e ditiocarbamato de molibdênio; lubrificantes sólidos tal como sulfeto de grafite e molibdênio; antioxidantes, agentes antiferrugem, e agentes anticorrosivos. O uso de lubrificantes sólidos tal como sulfeto de molibdênio e grafite é preferivelmente evitado tanto quanto possível uma vez que eles podem adversamente afetar o ambiente de trabalho.

[0057] Uma vez que a composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a presente invenção é livre de compostos de cloro, adi-

tivos opcionais quando eles são empregados deveriam ser outros se não compostos de cloro. Entretanto, contanto que nenhum efeito desvantajoso seja produzido, não é pretendido excluir o uso de um composto de cloro como um aditivo opcional que é empregado em uma quantidade insignificante.

[0058] A forma de uma composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a presente invenção é líquida ou gel em temperatura ambiente (cerca de 25°C). A composição preferivelmente tem um ponto de fulgor de 150°C ou mais elevada, mais preferivelmente 170°C ou mais elevada, e ainda mais preferivelmente 200°C ou mais elevada. Quando seu ponto de fulgor é pelo menos 150°C, a composição lubrificante pode ser empregada seguramente mesmo em trabalho a frio sob condições severas que fazem com que a composição lubrificante tenha uma temperatura elevada.

[0059] Método de trabalho a frio

[0060] Quando uma composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a presente invenção é empregada para realizar trabalho a frio de um material a ser trabalhado, o material a ser trabalhado não é limitado. O material a ser trabalhado inclui um aço inoxidável, um aço de liga elevado, alumínio, cobre, titânio, níquel, e ligas destes. A forma do material a ser trabalhado não é limitada, e pode ser uma barra ou bastão ou um bloco. Alternativamente, é concebível realizar o trabalho em formas formadas a quente (tal como acessórios e eixos). O produto produzido por trabalho a frio não está limitado em qualquer caso.

[0061] Alguns exemplos específicos de produtos trabalhados a frio incluem canos e tubos de metal, arames de metal, bastões ou barras de metal, e lingotes.

[0062] Os tipos específicos de trabalho a frio incluem laminação de placa, laminação de cano ou tubo, laminação de aços em barra (aços de molde, barras e bastões de arame), estiramento, cunhagem, e ou-

tros. O trabalho a frio particularmente preferido é cunhagem a frio e formação de cano a frio. As condições e método para trabalho a frio tal como cunhagem a frio e formação de cano a frio não são limitados, e o trabalho a frio pode ser realizado empregando um aparelho conhecido sob condições que são apropriadamente ajustadas.

Exemplos

[0063] A presente invenção será especificadamente descrita pelos seguintes exemplos, que não são pretendidos limitar a invenção a isto. Na descrição dos exemplos, "percentagem" e "partes" são "percentagem em massa" e "partes em massa", respectivamente.

[1] Preparação de composições lubrificantes para trabalho a frio

[0064] As dispersões de carbonato N^{os} 1 a 5 mostradas na Tabela 1 foram preparadas por dispersão do carbonato e hidróxido de metal alcalino ou metal alcalino terroso indicados, e um sulfonato de metal (sal de cálcio ou sódio de um ácido alquilbenzenossulfônico) em um óleo mineral (óleo mineral purificado fabricado por Nippon Oil Corporation) tal que cada constituinte tenha o teor indicado. A Tabela 1 também indica o diâmetro de partícula médio e estrutura de cristal de cada carbonato de metal alcalino ou metal alcalino terroso que foi empregado bem como a aparência das dispersões. Em cada dispersão, os metais do carbonato e hidróxido foram iguais.

Tabela 1

	Carbonato			Hidróxido		Sulfonato	Aparência (%)
	Tipo	Estrutura do cristal	Teor (%)	Diâmetro de partícula médio (µm)	Tipo	Teor (%)	Teor (%)
Nº 1	CaCO_3	Amorfo	36,0	0,03	Ca(OH)_2	0,04	20,0
					²		Líquido soprado
Nº 2	NaCO_3	Amorfo	40,0	0,1	NaOH	0,1	19,0
							Líquido soprado
Nº 3	CaCO_3	Hexagonal (varela)	33,4	50	Ca(OH)_2	0,03	20,0
					²		Líquido soprado
Nº 4	CaCO_3	Trigonal (calcita)	25,9	0,1	Ca(OH)_2	0,04	20,0
					²		Líquido soprado
Nº 5	CaCO_3	Amorfo	36,0	0,03	Ca(OH)_2	2,2	20,0
					²		Líquido soprado

[0065] Cada dentre as composições lubrificantes para funcionamento frio dos Exemplos 1 a 8 e Exemplos Comparativos 1 e 2 foi preparada dispersando-se uma dispersão de carbonato selecionada do N° 1 e N° 5 descritos acima e um composto organosulfurado selecionado dos seguintes N° 1 a N° 12 em um óleo mineral (óleo mineral purificado fabricado por Nippon Oil Corporation) tal que cada constituinte teve o teor indicado na Tabela 2 ou 3. As tabelas 2 e 3 incluem o teor do carbonato de metal alcalino-terroso ou metal alcalino, sua estrutura cristalina e o diâmetro de partícula médio e o teor do hidróxido de metal alcalino terroso ou metal alcalino relativo à quantidade do carbonato de metal alcalino terroso ou metal alcalino. As figuras com asterisco na Tabela 3 indicam que as figuras estão fora do escopo da presente invenção.

[0066] Os compostos organosulfurados que foram empregados:

N° 1: o composto da fórmula (1) acima;

N° 2: um composto da fórmula (2) acima ($x_1 = 2$);

N° 3: um composto da fórmula (3) acima ($R_2 = R_2 = -C_2H_5$);

N° 4: um composto da fórmula (4) acima ($x_2 = 2$);

N° 5: um composto da fórmula (5) acima ($R_3 = -C(CH_3)_3$);

N° 6: o composto da fórmula (6) acima;

N° 7: um composto da fórmula (7) acima ($x_3 = x_4 = 2$, e $R_4 = R_5 = -C_8H_{17}$);

N° 8: um composto da fórmula (8) acima ($R_6 = R_7 = -C_4H_9$; e $M = \frac{1}{2}$ aproximadamente

N° 9: um composto da fórmula (9) acima ($R_8 = H$, e $R_9 = -C_5H_{10}NH_2$);

N° 10: um composto da fórmula (10) acima ($x_5 = 2$, e R_{10} a $R_{13} = -CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$);

N° 11: um composto da fórmula (11) acima ($x_6 = 4$);

N° 12: um composto da fórmula (12) acima ($R_{14} = R_{16} = H$, e $R_{15} = R_{17} = -C_6H_5$).

[0067] Como Exemplo Comparativo 3, um óleo lubrificante tipo insolúvel em água (principalmente compreendendo 15% de ésteres de ácido graxo e 70% de um óleo graxo ou gorduroso sulfurizado) foi empregado.

[0068] Avaliação do desempenho das composições lubrificantes

[0069] O desempenho de cada dentre as composições lubrificantes dos Exemplos 1 a 18 e Exemplos Comparativos 1 a 13 foi avaliado pelos seguintes métodos.

[0070] Testes de extração fria de um tubo de aço com uma máquina de extração de laboratório

[0071] Um tubo de aço tendo dimensões de 21,5 mm de diâmetro externo, 16,04 mm de diâmetro interno e 750 mm de comprimento (feito de SUS 304) foi empregado como um material a ser trabalhado. O tubo foi previamente submetido ao tratamento de solução e em seguida encrespando a superfície por desoxidação. A máquina de extração de laboratório teve uma matriz de extração com um diâmetro interno de 17,5 mm e um tampão do tipo semiflutuante tendo um diâmetro externo de 13,2 mm em sua porção reta. A redução da área de um tubo que foi submetida à extração fria com a máquina de extração de laboratório foi de 35,6%.

[0072] A extração do tubo fria foi realizada depois que cada dentre as composições lubrificantes para funcionamento frio dos Exemplos 1 a 18 e Exemplos Comparativos 1 a 3 foi aplicada às superfícies externas e internas de um tubo de aço como descrito acima. Além disso, as composições lubrificantes para o funcionamento frio do Exemplo 1 a 18 e Exemplos Comparativos 1 a 3 foram fornecidas às superfícies externas e internas do tubo de aço imediatamente antes da extração.

[0073] A superfície de cada tubo de aço depois da extração foi observada visualmente para examinar a presença ou ausência de emperramento e avaliar o desempenho da composição lubrificante testada.

O resultado foi mostrado na Tabela 2 ou 3. Em cada tabela, o símbolo "©" indica a não ocorrência de emperramento, "O" indica a ocorrência de leve emperramento, "Δ" indica a ocorrência de suave emperramento, e "X" indica a ocorrência de forte emperramento.

Teste de alisamento

[0074] Um teste de alisamento foi realizado da seguinte maneira empregando uma máquina de teste mostrada na Figura 1 para avaliação da lubricidade. Uma máquina de teste T teve uma matriz 1 (uma ferramenta de carboneto cementada em forma de fêmea tendo um diâmetro de 20,85 mm) colocada em um pedestal 7, uma esfera de aço 4 (uma ferramenta em forma de macho feita de SUJ 2 (suporte de aço) tendo um diâmetro de 19 mm) e uma prensa 5 colocada acima da matriz 5 e capaz de movimento de curso vertical.

[0075] Um material (peça em bruto) a ser trabalhado que foi empregado foi uma placa de teste 2 (feita de SUS 304, espessura: 2,0 mm, em forma de disco) tendo um orifício 6 com um diâmetro de 10 mm formado no centro. Cada dentre as composições lubrificantes para o funcionamento frio dos Exemplos 1 a 8 e Exemplos Comparativos 1 a 3 foi aplicada em uma quantidade adequada para ambas superfícies de uma tal placa teste 2. Em seguida, a placa teste 2 foi protegida no centro da matriz 1 com um pegador de peça em bruto 3. Em seguida, a esfera de aço 4 foi colocada sobre o orifício central 6 da placa teste 2. Esta colocação foi feita tal que os eixos da matriz 1, placa de teste, esfera 4 e um bastão de cilindro 8 da prensa 5 estavam em alinhamento. Em seguida, a extremidade da base 81 do bastão de cilindro 8 da prensa 5 foi diminuída para equilíbrio contra a esfera de aço 4, e um cilindro hidráulico foi prolongado para baixo para realizar o alisamento da placa de teste a fim de formar um meão. A relação de redução da placa de teste 2 obtida em um único curso de funcionamento foi de 45%. Antes do teste, a matriz 1 e esfera de aço 4 foram preaquecidas

a 100°C empregando um forno elétrico.

[0076] Depois do alisamento, o meão resultante foi observado para visualmente confirmar a presença ou ausência de emperramento para avaliação de desempenho da composição lubrificante. O resultado é mostrado na Tabela 2 ou 3. Em cada tabela, o símbolo "©" indica a não ocorrência de emperramento, "O" indica a ocorrência de leve emperramento, "Δ" indica a ocorrência de emperramento em uma metade da área de superfície, e "X" indica a ocorrência de forte emperramento.

Avaliação da inflamabilidade

[0077] O ponto de fulgor de cada dentre as composições lubrificantes para o funcionamento frio dos Exemplos 1 a 18 e Exemplos Comparativos 1 a 3 foi medido com um verificador de ponto de fulgor de copo aberto Cleveland de acordo com JIS K2265. O resultado é da mesma forma mostrado na Tabela 2 ou 3.

Tabela 2

Exemplo										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Nº	1	1	1	2	3	4	1	1	1
dispersão de	Teor (%)	41,7	80	41,5	80	80	80	80	80	80
carbonato	Nº	---	5	---						
	Teor (%)		38,5							
composto organossulfu- rado	Nº	---					1	2	3	4
	Teor (%)						10	10	10	10
óleo mineral	Teor (%)	58,3	20	20	20	20	20	10	10	10
Total		100	100	100	100	100	100	100	100	100
teor de carbonato (%)		15,0	28,8	28,8	32,0	26,7	20,7	28,8	28,8	28,8
estrutura cristalina de carbonato		Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	hexagonal (vaterita)	Trigonal (calcita)	Amorfo	Amorfo	Amorfo
diâmetro de partícula		0,03	0,03	0,03	0,1	50	0,1	0,03	0,03	0,03
médio do carbonato (<cm)										
% de hidróxido baseado sobre carbonato		0,11	0,11	3,00	0,13	0,09	0,15	0,11	0,11	0,11
teste de extração fria	0	⊗	0	⊗	0	0	0	⊗	⊗	⊗
teste de alisamento	0	⊗	0	⊗	0	0	0	⊗	⊗	⊗
ponto de fulgor (°C)	154	220	230	210	248	232	198	202	218	220

Tabela 3

EXEMPLO										Exemplo Comparativo		
	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	
dispersão de	Nº 1	1	1	1	1	1	1	1	1	5		
carbonato	Teor (%)	80	80	80	80	80	80	80	33,2	80		
composto orgânico-sulfurado	Nº	5	6	7	8	9	10	11	12	---		
	Teor (%)	10	10	10	10	10	10	10	10			
óleo mineral	Teor (%)	10	10	10	10	10	10	10	66,8	20	óleo	
Total		100	100	100	100	100	100	100	100	100	lubrificante	
teor de carbonato (%)	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	12,0*	28,8		
estrutura cristalina de carbonato	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	tipo	
diâmetro de partícula médio do carbonato (µm)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	insolúvel	
% de hidróxido baseado sobre carbonato	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	6,1*	em água	
teste de extração fria	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	Δ	X	X	
teste de alisamento	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	Δ	Δ	X	
ponto de fulgor (°C)	170	224	230	230	178	220	200	218	140	250	224	

[0078] Como pode ser visto a partir da Tabela 3, nos Exemplos Comparativos 1 a 3 tendo condições fora do escopo da presente invenção, o emperramento forte ocorreu na superfície do tubo que foi submetida à extração fria. Além disso, no teste de alisamento descrito acima, falhas devido ao emperramento foram observadas no meão.

[0079] Ao contrário, como pode ser visto a partir das Tabelas 2 e 3, em cada dentre os Exemplos 1 a 18 tendo condições dentro do escopo da presente invenção, foi confirmado que a extração do tubo pode ser realizada sem a ocorrência de falhas na superfície tal como emperramento ocorrido no meão no teste de alisamento.

[0080] Além disso, as composições lubrificantes dos Exemplos 1 a 18 tiveram um ponto de fulgor alto na faixa de 150 - 260°C, desse modo pode ser confirmado que estas composições lubrificantes podem ser empregadas seguramente mesmo para funcionamento frio sob condições de funcionamento severas por meio das quais as temperaturas das composições tornaram-se altas.

[0081] A presente invenção não está limitada aos exemplos específicos descritos acima e várias modificações podem ser feitas dependendo do propósito e aplicação da composição lubrificante sem afastarem-se do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição lubrificante para trabalho a frio, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um carbonato selecionado de carbonatos de metal alcalino e carbonatos de metal alcalino terroso e pelo menos um hidróxido selecionado de hidróxidos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalino terroso em um óleo de base lubrificante e que é livre de compostos de cloro, em que o teor do carbonato na composição é pelo menos 10% em massa e menos do que 100% em massa e que o teor do hidróxido é maior do que 0 parte em massa e no máximo 5 partes em massa por 100 partes em massa do carbonato.

2. Composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que também contém pelo menos um sal de metal selecionado de sulfonatos, salicilatos, fenatos e carboxilatos de metal alcalino ou metal alcalino terroso.

3. Composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que também contém um composto organosulfurado tendo um átomo de carbono ao qual um átomo de enxofre e um átomo de nitrogênio ou oxigênio estão ligados, o teor do composto organosulfurado na composição sendo de 0,1% a 50% em massa.

4. Composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o carbonato tem uma estrutura de cristal amorfa.

5. Composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o carbonato tem um diâmetro de partícula médio não maior do que 0,5 micrômetros.

6. Composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de

que o metal alcalino é sódio e o metal alcalino terroso é cálcio.

7. Composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que, a composição tem um ponto de fulgor de 150 °C ou mais elevado.

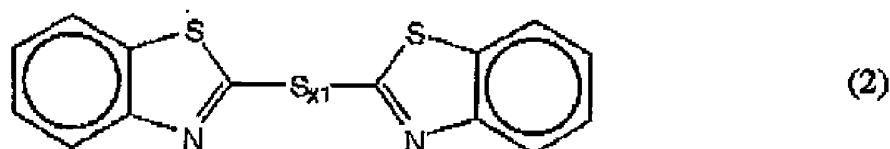
8. Composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o teor do sal de metal é de 1 a 50 partes em massa por 100 partes em massa do carbonato.

9. Composição lubrificante para trabalho a frio de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o composto organosulfurado é pelo menos um selecionado dos compostos tendo as fórmulas (1) a (12):

Fórmula 1

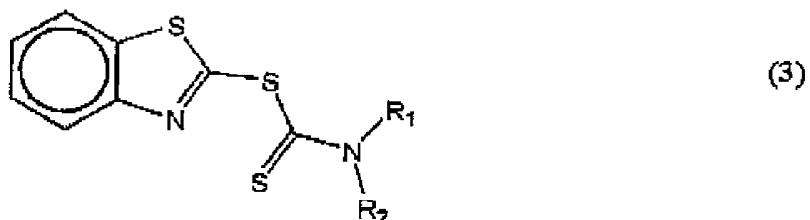


Fórmula 2



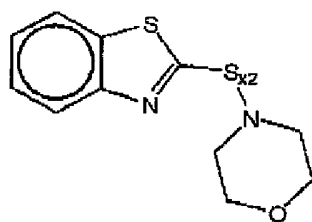
em que x_1 é um número inteiro de 2 a 4

Fórmula 3



em que R_1 e R_2 são cada $-CH_3$ ou $-C_2H_5$ e podem ser iguais ou diferentes um do outro

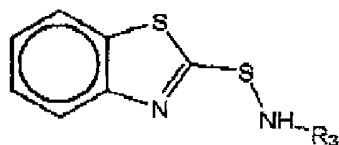
Fórmula 4



(4)

em que x_2 é 1 ou 2

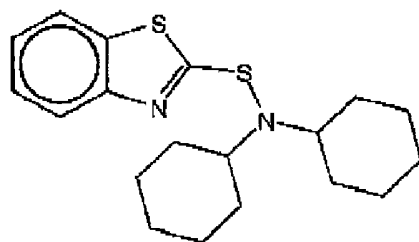
Fórmula 5



(5)

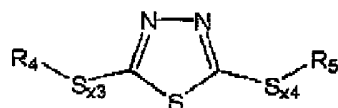
em que R_3 é $-C(CH_3)_3$ ou $-C_6H_{11}$

Fórmula 6



(6)

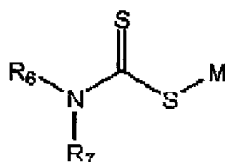
Fórmula 7



(7)

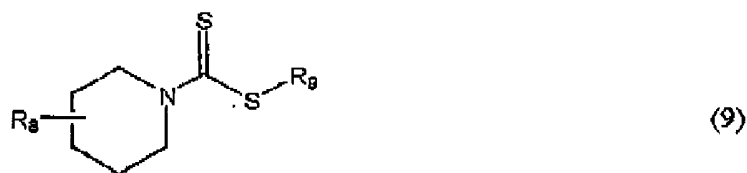
em que x_3 e x_4 são cada um número inteiro de 2 a 4 e podem ser iguais ou diferentes um do outro, e R_4 e R_5 são cada $-C_8H_{17}$, $-C_{12}H_{25}$ ou $-C(S)N(C_2H_5)_2$ e podem ser iguais ou diferentes um do outro

Fórmula 8

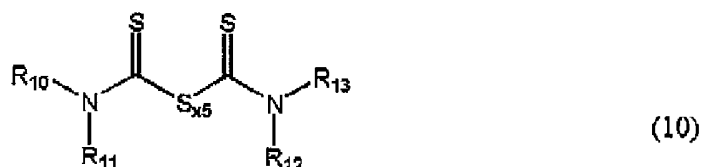


(8)

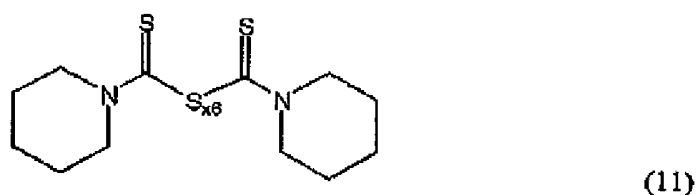
em que R_6 e R_7 são cada $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, $-C_6H_5$, ou $-CH_2C_6H_5$ e podem ser iguais ou diferentes um do outro, e M é Na, K, ou $\frac{1}{2}$ Ca

Fórmula 9

em que R_8 é H ou $-CH_3$, e R_9 é $-C_5H_{10}NH_2$ ou $-CH(CH_3)C_4H_8NH_2$

Fórmula 10

em que R_{10} , R_{11} , R_{12} , e R_{13} são cada $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, ou $-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ e podem ser iguais ou diferentes um do outro, e x_5 é um número inteiro de 1 a 4

Fórmula 11

em que x_6 é um número inteiro de 1 a 4

Fórmula 12

em que R_{14} e R_{16} são cada H, $-CH_3$, ou $-C_2H_5$ e podem ser iguais ou diferentes de cada outro, e R_{15} e R_{17} são cada $-CH_3$, $-C_2H_5$, ou $-C_6H_5$ e podem ser iguais ou diferentes de cada outro.

10. Método de trabalho a frio, caracterizado pelo fato de que submete-se um material a ser trabalhado por trabalho a frio empregando uma composição lubrificante para trabalho como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

11. Método de trabalho a frio de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o material a ser trabalhado é um aço inoxidável, um aço de liga elevado, alumínio cobre, titânio, níquel, ou uma liga destes.

12. Método de trabalho a frio de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que o tubo ou cano de metal, um arame de metal, uma barra ou bastão de metal, ou lingotes, é produzido por trabalho a frio.

13. Método de trabalho a frio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 12, caracterizado pelo fato de que o trabalho a frio é cunhagem a frio ou formação de cano a frio.

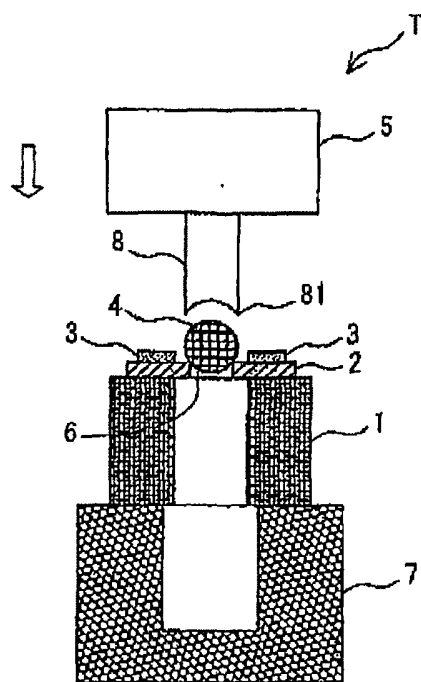


Fig.1

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE PARA TRABALHO A FRIO E MÉTODO DE TRABALHO A FRIO EMPREGANDO A MESMA".**

Uma composição lubrificante para trabalho a frio tendo boas propriedades lubrificantes e antiemperramento e sendo menos inflamável sem a adição de um composto de cloro e um método para trabalho a frio empregando o mesmo são fornecidos. A composição lubrificante para trabalho a frio compreende pelo menos um carbonato selecionado de carbonatos de metal alcalino e carbonatos de metal alcalino terroso e pelo menos um hidróxido selecionado de hidróxidos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalino terroso em um óleo de base lubrificante e que seja livre de compostos de cloro, onde o teor do carbonato na composição é pelo menos 10% em massa e menos do que 100% em massa e que o teor do hidróxido é maior do que 0 parte em massa e no máximo 5 partes em massa por 100 partes em massa do carbonato.