



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
13.05.92 Bulletin 92/20

⑤① Int. Cl.⁵ : **C21D 1/60**

②① Numéro de dépôt : **88420422.3**

②② Date de dépôt : **15.12.88**

⑤④ **Procédé de modification du pouvoir refroidissant de milieux aqueux destinés à la trempe d'alliages métalliques.**

③⑩ Priorité : **17.12.87 FR 8718109**

④③ Date de publication de la demande :
21.06.89 Bulletin 89/25

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
13.05.92 Bulletin 92/20

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités :
EP-A- 0 206 347
DE-A- 3 345 253
US-A- 3 022 205
US-A- 3 475 232
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, vol. 14, no.
10, octobre 1976, pages 2241-2251, John Wiley
& Sons, Inc.; E.A. BOUCHER et al.:" Effects of
inorganic salts on the properties of aqueous
poly(ethylene oxide) solutions"

⑦③ Titulaire : **SERVIMETAL**
235 avenue Alsace-Lorraine
F-73008 Chambéry,Cédex (FR)

⑦② Inventeur : **Moreaux, François**
10, rue Grandville
F-54000 Nancy (FR)
Inventeur : **Beck, Gérard**
14, rue Maréchal Ney
F-54140 Heillecourt (FR)
Inventeur : **Louai, Abderrahim**
7, rue d'Oslo
F-67000 Strasbourg (FR)
Inventeur : **Francois, Jeanne**
21 rue Schott
F-67000 Strasbourg (FR)
Inventeur : **Pollet, Gilbert**
7, rue Genétais
F-73490 La Ravoire (FR)
Inventeur : **Betend, Jean-Paul**
355, avenue du Comte Vert
F-73008 Chambéry Cedex (FR)

⑦④ Mandataire : **Moore, John Hamilton**
Foseco Holding International Limited Group
Patents Department 285 Long Acre Nechells
Birmingham B7 5JR (GB)

EP 0 321 370 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

5 L'invention concerne un procédé de modification du pouvoir refroidissant de milieux aqueux destinés à la trempe d'alliages métalliques, ces milieux étant constitués de polymères organiques hydrosolubles dits à solubilité inverse, qui précipitent par augmentation de la température. Elle concerne également des fluides de trempe aqueux dont le pouvoir refroidissant peut être modifié par des ajouts d'additifs hydrosolubles.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE

Il est connu que l'on a cherché, depuis de nombreuses années, à substituer aux huiles de trempe, dont les inconvénients sont nombreux, des fluides aqueux. C'est ainsi que, dans le brevet FR 1384244, on a proposé, pour la trempe des aciers, des solutions de polyalkylènes glycols ayant une masse moléculaire pouvant atteindre 60000, la solution aqueuse pouvant contenir de 0,1 à 30 % de polymère.

15 Beaucoup d'autres publications ont fait suite; on peut citer, entre autres, les brevets US 3865642 (qui préconise l'utilisation d'alcool polyvinylique), US 3902929 (polyvinylpyrrolidone), US 4087290 (sels d'acide polyacrylique). On peut également citer les brevets FR 2507209 et 2538002 (polyoxyalkylènes glycols additionnés d'agents anticorrosifs qui agissent simultanément sur la drasticité), FR 2537997 et FR 2537998 (polyvinylpyrrolidone avec différents additifs qui agissent également sur la drasticité).

20 Dans la demande de brevet européen EP 206347 on revendique une méthode de trempe dans laquelle le constituant principal du milieu de trempe est un polymère hydrosoluble auquel on a conféré, par un choix convenable de substituants, une hydrophobicité telle que le point de trouble est abaissé d'une valeur prédéterminée. On rappelle que les solutions aqueuses de ce type de polymères organiques précipitent à température élevée (notamment au contact des pièces en cours de trempe) et se redissolvent à plus basse température. Dans le "Journal of Applied Polymer Science, 1959, vol:1; n°1, p.56-62, F.E. BAILEY et R.W. CALLARD (Some properties of polyethylene oxides in aqueous solutions) ont étudié la variation du point de trouble de ces polymères en fonction de l'ajout de quantités variables de sels minéraux. Toutefois, cet article ne fait pas référence à l'application à la trempe. Il en est de même pour l'article de E.A. BOUCHER & P.M. HINES, Journal of Polymer Science, Vol. 14, 1976, p. 2241-2251. On doit également préciser que le "point de trouble" d'une solution de polymère peut être considéré comme une constante physique de cette solution et qu'on peut le déterminer en mesurant le coefficient d'absorption de la lumière en fonction de la température, au travers d'une cellule contenant cette solution. Au point de trouble, on observe une discontinuité brusque de la transmission qui s'étale sur quelques dixièmes de kelvins.

35 Il faut également rappeler, pour la bonne compréhension de l'invention, que la trempe d'une pièce métallique dans un fluide de refroidissement aqueux comporte généralement trois phases. Si l'on prend le cas d'une pièce en acier préalablement porté à une température de l'ordre de 850°C:

- le premier stade est celui de la caléfaction. La pièce est entourée d'une gaine de vapeur que l'isole du liquide et ralentit le refroidissement. Ce stade peut toutefois, selon les conditions de l'opération, ne pas exister ou être supprimé par divers moyens bien connus des spécialistes.
- 40 – le second stade est celui de l'ébullition nucléée, c'est-à-dire à la formation de bulles de vapeur sur un grand nombre de points de la pièce.
- le troisième stade correspond à un refroidissement par conduction et convection, par contact direct entre la pièce et le fluide de trempe.

45 On peut, pour chaque milieu de trempe, et à température initiale égale des pièces trempées, tracer des courbes de température en fonction du temps et de la vitesse de refroidissement en fonction du temps ou de la température (courbes dérivées) que l'on appelle souvent : "courbes de drasticité". Compte tenu des caractéristiques des alliages à tremper, on sélectionne le milieu de trempe de façon à ralentir ou accélérer le refroidissement dans les zones de température élevée ou dans la zone au-dessous d'environ 300°C (zone critique de la transformation martensitique) dans laquelle risquent de se produire des déformations ou même des "tapures de trempe". Mais cela oblige à disposer de toute une gamme de fluides de trempe, correspondant chacun à un type d'alliage.

Il serait donc extrêmement avantageux, pour les commodités de l'utilisation en milieu industriel, de disposer d'un fluide unique dont la drasticité serait facilement adaptable à chaque cas particulier grâce à des ajouts d'additifs spécifiques convenablement choisis et dosés.

55 Le brevet US-A-3475232 décrit un procédé destiné à la trempe des métaux, dans lequel on utilise un milieu de trempe liquide formé d'eau dans un polymère oxyalkylène hydrosoluble, normalement liquide, ayant des groupes oxyéthylène et oxyalkylène plus élevés ainsi qu'un alcool hydrosoluble choisi de glycerol, des glycols

qui contiennent de 2 à 7 atomes de carbone et des monoalkyléthers de chaîne de carbone courte des dits glycols, dans lesquels le groupe alkylique contient de 1 à 4 atomes de carbone.

OBJET DE L'INVENTION

5

La présente invention a pour objet un procédé de modification du pouvoir refroidissant d'au moins un polymère organique à solubilité inverse, ayant une température critique de solubilité inférieure (habituellement abrégée en LCST, Low critical solution temperature) ce procédé étant tel que défini dans la revendication 1

Ces additifs sont choisis :

10

- parmi certains sels minéraux hydrosolubles si l'on veut diminuer le LCST; toutefois, quelques composés organiques possèdent également cette propriété
- parmi certains composés organiques hydrosolubles mais en même temps relativement hydrophobes, si l'on veut augmenter (ou dans quelques cas, diminuer) le LCST.

Ces additions se font à des doses comprises entre 0 et 200 grammes par litre du milieu de trempé.

15

Un autre objet de l'invention est un milieu aqueux pour la trempé d'alliages métalliques, comportant au moins un polymère hydrosoluble à solubilité inverse, avec un point de LCST et au moins un additif destiné à augmenter ou diminuer le LCST, caractérisé en ce qu'il comporte simultanément au moins un composé agissant sur son LCST dans le sens inverse.

20

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Ainsi qu'on a précédemment signalé, il était connu, par l'article de BAILEY et CALLARD, que l'addition de sels dans des solutions aqueuses de polymères à solubilité inverse modifiait leur point de trouble ou "lower critical solution temperature" (en abrégé: LCST). Il était également connu du brevet US-A-3475232 que les caractéristiques refroidissantes d'un milieu refroidissant prévoyant une solubilité inverse dépendent de son point de trouble. Plusieurs publications ultérieures avaient d'ailleurs signalé l'effet nocif de l'introduction de sels dans ces fluides de trempé; dans METALS HANDBOOKS, volume 2, 8^e Edition, on signale, dans le chapitre "Quenching of steels, page 19, l'effet de contamination des fluides de trempé lorsqu'on y introduit des pièces qui ont été portées à la température de trempé par immersion dans un bain de sels fondus. C'est le cas, par exemple, de pièces en alliages à base d'aluminium préchauffées dans des bains nitrite-nitrite à environ 500°C. Dans les brevets que nous avons cités au titre de l'art antérieur, plusieurs mentionnent des additions de petites quantités de sels minéraux. Mais il s'agit généralement de faibles quantités destinées à procurer un effet secondaire et principalement un effet anticorrosion, par exemple : 0,8 g/l de borax et 0,2 g/l de nitrite de sodium comme inhibiteur de corrosion dans US 3902929 ou dans FR 1384244.

35

C'est donc de façon tout à fait inattendue que la demanderesse a constaté qu'il était possible, par l'utilisation contrôlée de certains additifs agissant sur le point de trouble (LCST) de solutions aqueuses de polymères à solubilité inverse, de modeler la courbe de drasticité de façon à l'ajuster de façon aussi précise que possible aux caractéristiques et à la structure de l'alliage à tremper.

L'invention s'applique notamment, mais de façon non limitative, aux milieux de trempé à base de polymères d'oxyéthylène, de copolymères d'oxéthylène et d'oxypropylène connu sous le nom commercial "EMKAROX" (marque déposée de Imperial Chemical Industries), dans lesquels le rapport oxyde de propylène (OP)/oxyde d'éthylène (OE) peut être compris entre 0 et 1, ainsi que de polymères PVME (polyvinylméthylethers), PDME (polydiméthoxyéthylène), pour ne citer que les principaux. Le produit utilisé dans les exemples de mise en oeuvre de l'invention est en EMKAROX qui porte la référence FC31-165000 (rapport OE/OP=3). Ce copolymère

45

présente les caractéristiques suivantes :

- masse moléculaire moyenne : $M = 32500$
- viscosité intrinsèque : $\eta = 38,65 \text{ cm}^3/\text{g}$
- LCST (point de trouble) : $74,2^\circ\text{C}$

Les figures 1 à 10 illustrent l'invention.

50

. La figure 1 montre la variation du point de trouble de l'EMKAROX FC31-16500 en solution aqueuse à 4% en poids, en fonction de la concentration en divers additifs.

. Les figures 2,3,4 et 5 montrent des courbes de refroidissement obtenues avec des additions diverses, selon l'invention, à une solution de base à 4% d'EMKAROX FC31-1650000 dans de l'eau. Les courbes des figures 2 et 4 montrent la variation de température en fonction du temps, et les figures 3 et 5, la variation de la vitesse de refroidissement en fonction de la température (courbes dérivées).

55

. Les figures 6 à 9 montrent que l'effet des additions de sels minéraux sur le LCST ne dépend pas de la nature du polymère.

. La figure 10 montre les variations de la vitesse de refroidissement en fonction du LCST pour différents

additifs à plusieurs concentrations et pour différentes températures.

La demanderesse a constaté que les additifs capables de modifier le point de trouble (LCST) d'un polymère hydrosoluble à solubilité inverse, se répartissaient en deux catégories :

5 a- ceux qui abaissent le LCST et qui appartiennent au groupe des sels alcalins et alcalino-terreux (y compris le magnésium) et des sels de zinc d'acides minéraux ou organiques et qui comportent également quelques dérivés organiques.

b- ceux qui élèvent (ou qui, pour certains, abaissent) le LCST, et qui appartiennent au groupe des composés organiques hydrosolubles et notamment au groupe comprenant au moins une fonction choisie parmi les alcools, les acides, les aldéhydes, les amides, les amines.

10 Dans le premier groupe, celui des sels minéraux, on constate que l'effet de diminution du LCST en fonction de la concentration dans la solution de polymère, varie de façon importante avec la nature du cation et de l'anion.

Les ordres d'efficacité de cations, des anions et des sels sont les suivants (indiqués dans l'ordre d'efficacité décroissante) :

15 – A concentration molaire égale :

K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} , Li^+
 $B_4O_7^-$, PO_4^{--} , CO_3^- , SiO_3^- , SO_4^- , F^- , Cl^- ,
 CH_3COO^- , Br^- , ClO_3^- , I^- ,

20 Na_3PO_4 , $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , K_2SO_4 , $MgSO_4$, $ZnSO_4$, Li_2SO_4 , KF , $NaCH_3CO_2$, KCl , $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KBr , $KClO_3$, $LiCl$, KI .

– A concentration pondérale égale des sels anhydres :

KOH , Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$, Na_3PO_4 , K_2CO_3 , $MgSO_4$, Na_2SiO_3 , KF , K_2SO_4 , Li_2SO_4 , $NaCl$, $ZnSO_4$, KCl , $NaCH_3CO_2$, $LiCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $KClO_3$, KBr , KI .

25 Dans le second groupe, celui des composés organiques hydrosolubles, l'effet sur le point de trouble dépend de la nature et du nombre de groupements polaires ainsi que de la longueur de la chaîne paraffinique.

Nous avons observé l'ordre suivant des effets pour les produits que nous avons étudiés (cités par ordre d'efficacité décroissante) :

– A concentration molaire égale :

30 – effet positif (augmentation du LCST) :
butane-diol 1,3, acétamide, propylène-glycol, éthanol, méthanol, formamide, éthylène-glycol
– effet négatif (abaissement du LCST) :
butanol, propanol.

– A concentration pondérale égale :

35 – effet positif :
acétamide, butane-diol 1-3, méthanol, propylène glycol, éthanol, formamide, éthylène glycol
– effet négatif :
butanol, propanol.

40 De façon générale, on préférera, pour la mise en oeuvre de l'invention, les additifs dont l'efficacité est la plus grande de façon à limiter la concentration en sel du milieu de trempe au strict minimum pour des raisons évidentes.

On a constaté en outre que les effets des substances des deux groupes (augmentant ou diminuant le LCST) étaient algébriquement additifs, c'est-à-dire que, par exemple, l'augmentation du LCST procurée par un dérivé organique peut être réduite, ou même annulée, ou même inversée par l'addition d'un sel minéral. Cet effet peut être utilisé pour compenser l'effet indésirable sur le LCST d'un additif introduit dans le but de procurer un effet
45 anti-corrosion, biocide, antimosse ou autre.

Enfin, on a constaté que les résultats obtenus sur le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène de rapport OR/OP=3/1 étaient strictement reproductibles avec des copolymères ayant des rapports OE/OP de 2/1 et de 5/1, comme cela apparaît clairement sur les figures 6 à 9.

50 La figure 1 concrétise tout ce qui vient d'être exposé sur l'effet des deux groupes d'additifs; on remarque, en outre, que le point de trouble est abaissé de façon sensiblement linéaire, par addition de quantités croissantes de sels minéraux : il apparaît que le carbonate disodique Na_2CO_3 a, à concentration égale, une efficacité supérieure à celle du métaborate de sodium (Borax). Le propylène glycol et l'acétamide relèvent le point de trouble de façon plus efficace que leurs homologues inférieurs respectifs, l'éthylène glycol et la formamide, alors que l'effet de l'iodure de potassium est insignifiant comme on l'a déjà signalé.

55 Le Tableau I donne les caractéristiques de solutions utilisées pour les mesures de drasticité. Dans tous les cas, la solution de base est de l'EMKAROX FC31-165000 à 4% en poids.

| ADDITIF | Na ₂ CO ₃ | | | | KI | Propylène Glycol | | |
|---------------|---------------------------------|------|------|------|------|------------------|------|------|
| 5 conc. % | 0 | 0,76 | 1,52 | 3,04 | 4 | 5 | 10 | 20 |
| viscosité(cp) | 1 | 1,03 | 1,06 | 1,13 | 0,96 | 1,2 | 1,4 | 1,8 |
| viscosité | 3,5 | 3,4 | 3,27 | 3,01 | 3,46 | 4,14 | 4,72 | 5,9 |
| η cm. g | 38,7 | | | 29,7 | 38,0 | | | 43,8 |
| 10 LCST °C | 74,2 | 64,4 | 54,8 | 35,3 | 75,3 | 78,6 | 83,5 | 96 |
| pH | 7,9 | | | 11,5 | - | | | 6,9 |

15

La figure 2 montre l'influence des additions de carbonate de sodium selon le tableau 1 sur la forme des courbes de refroidissement, la température initiale de la pièce trempée, en acier étant de 850°C. Cette influence, peu marquée dans la zone d'ébullition nucléée s'amplifie dans la zone de refroidissement par conduction/convection, au-dessous de 300°C où l'on constate un abaissement sensible de la vitesse de refroidissement.

20

La figure 4, qui correspond aux mêmes conditions que la figure 2, l'additif étant du propylène glycol, montre que l'effet de modelage de la courbe de drasticité débute dès 850°C, avec diminution sensible de la vitesse de refroidissement, et s'inverse au-dessous d'environ 300°C.

25

En outre, il est clair que l'addition de Na₂CO₃ permet d'augmenter la température de transition entre l'ébullition nucléée et la convection naturelle, alors que l'addition de propylène glycol provoque l'effet inverse. En jouant sur ces différents essais, il est ainsi possible de modeler la courbe de refroidissement, pour un polymère ou une famille de polymère donnés, en fonction des conditions de trempe requises par les pièces traitées.

Les variations sont mieux perçues sur les figures 3 et 5 où l'on a tracé les courbes dérivées (vitesse de refroidissement en fonction de la température).

30

Sur la figure 3, les courbes dérivées sont tracées pour des concentrations en carbonate disodique de 0,76 1,52 et 3,04% en poids. De même, sur la figure 5, les courbes dérivées sont tracées pour des concentrations en propylène-glycol de 5 à 20%.

On peut distinguer deux domaines de température :

35

- entre environ 850 et 300°C, la vitesse de refroidissement pour une température donnée, augmente quand la concentration en Na₂CO₃ augmente et diminue quand la concentration en propylène glycol augmente
- entre environ 300 et 25°C, la vitesse de refroidissement, pour une température donnée, diminue quand on ajoute du carbonate disodique et augmente quand on ajoute du propylène glycol.

Les figures 6 à 9 ont déjà été commentées.

40

La figure 10 montre les variations de la vitesse de refroidissement dans le domaine 25-300°C (environ) en fonction du point de trouble pour trois températures : 100, 150 et 200°C et pour plusieurs concentrations en carbonate disodique, phosphate disodique, éthylène glycol, propylène glycol et iodure de potassium.

45

On sait que dans ce type de fluides aqueux, le processus de refroidissement est d'autant plus lent que la viscosité est élevée. Dans les cas des solutions contenant du propylène glycol, la viscosité globale de la solution est une fonction croissante de sa concentration (voir tableau I) alors que, pour les solutions contenant du Na₂CO₃, la viscosité globale diminue. Les variations de dT/dt dans le domaine 850-300°C pourraient donc être expliquées par les changements de viscosité.

AVANTAGES PROCURÉS PAR L'INVENTION

50

La présente invention apporte une solution au problème de la multiplicité des fluides de trempe aqueux qu'exige le traitement de pièces constituées d'alliages différents ou nécessitant des vitesses de trempe différentes dans des domaines de températures particuliers. Il est possible de modeler la courbe de refroidissement au gré des utilisateurs, à partir d'une unique solution de polymère hydrosoluble, à laquelle on peut conférer un point de trouble d'une valeur prédéterminée.

55

Elle permet également, à titre secondaire, de corriger l'effet, sur le point de trouble d'additifs auxiliaires, tels que biocides, antimousses, anticorrosifs, etc...

Enfin, elle peut permettre de rétablir momentanément le point de LCST sur des solutions qui commencent à être altérées par le vieillissement dû à un usage prolongé, par exemple pour achever une série de trempes

avant le renouvellement complet de la solution.

Revendications

5

1. Procédé de modification du pouvoir refroidissant d'une solution aqueuse d'au moins un polymère organique hydrosoluble ayant une température critique de solubilité inférieure (dite "LCST"), en vue de son utilisation pour la trempe d'alliages métalliques, par lequel on introduit dans ladite solution une quantité prédéterminée d'un additif hydrosoluble qui modifie ladite température critique, de façon contrôlée en diminution ou en augmentation caractérisé en ce que l'on compense la variation du LCST due à la présence d'au moins un composé faisant varier ce LCST dans un sens donné, par une addition d'au moins un composé agissant en sens inverse sur le LCST.

10

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour diminuer le LCST de la solution, on utilise comme additif un sel minéral d'un acide minéral ou organique à une concentration comprise entre 0,1 et 200 grammes par litre.

15

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le sel minéral est choisi parmi les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux, y compris le magnésium, et de zinc.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'anion du sel minéral est choisi parmi les anions $B_4O_7^-$, PO_4^- , CO_3^- , SO_4^- , SiO_3^- , F^- , Cl^- , CH_3COO^- , Br^- , ClO_3^- , I^- .

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le sel minéral est choisi parmi le carbonate disodique, le phosphate trisodique, le borax, le silicate de sodium, le sulfate disodique.

6. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour augmenter, ou éventuellement, pour diminuer le LCST de la solution, on procède à une addition d'un dérivé organique hydrosoluble, à une concentration comprise entre 0,1 et 200 grammes par litre.

25

7. Procédé, selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dérivé organique est choisi parmi les composés aliphatiques ayant au moins une fonction choisie parmi les alcools, acides, aldéhydes, amides et amines.

8. Procédé, selon la revendication 7, caractérisé en ce que dérivé organique augmentant le LCST est choisi parmi le butane diol 1-3, l'acétamide, le propylène glycol, l'éthanol, le méthanol, la formamide, l'éthylène glycol.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dérivé organique diminuant le LCST est du propanol ou du butanol.

30

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble ayant un point de LCST est choisi parmi les polymères d'oxyéthylène, les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ayant un rapport oxyde de propylène/oxyde d'éthylène compris entre 0 et 1, les polyvinylméthyléthers, les polydiméthoxyéthylènes.

35

11. Milieu aqueux, pour la trempe d'alliages métalliques comportant, au moins un polymère organique hydrosoluble ayant un point de LCST et au moins un additif de modification (augmentation ou diminution) du LCST caractérisé en ce qu'il comporte simultanément au moins un composé agissant sur son LCST dans le sens inverse.

12. Milieu aqueux, selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'additif permettant de diminuer le LCST est choisi parmi les sels hydrosolubles, alcalins et alcalino-terreux (y compris le magnésium) et de zinc, d'acides minéraux ou organiques, à une concentration comprise entre 0,1 et 200 grammes par litre.

40

13. Milieu aqueux, selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'additif permettant d'augmenter le LCST est choisi parmi les dérivés organiques aliphatiques, hydrosolubles, à une concentration comprise entre 0,1 et 200 grammes par litre, possédant au moins une fonction choisie parmi les alcools, acides aldéhydes, amides et amines.

45

Patentansprüche

50

1. Verfahren zur Änderung der Abkühlungsfähigkeit einer wässrigen Lösung aus mindestens einem wasserlöslichen organischen Polymeren mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur ("LCST" genannt), zwecks Verwendung zur Abschreckung von metallischen Legierungen, bei dem man in jene Lösung eine vorbestimmte Menge eines wasserlöslichen Zusatzstoffes einbringt, der jene kritische Temperatur in kontrollierter Weise im Sinne einer Verringerung oder Erhöhung ändert, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch die Anwesenheit mindestens einer Verbindung, die zur Änderung dieser LCST in einem bestimmten Sinne führt, verursachte Änderung der LCST durch Zugabe mindestens einer Verbindung, die auf die LCST im umgekehrten Sinne einwirkt, kompensiert.

55

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verringerung der LCST der Lösung

als Zusatzstoff ein Mineralsalz einer Mineralsäure oder organischen Säure mit einer Konzentration zwischen 0,1 und 200 Gramm pro Liter verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mineralsalz unter Salzen von Alkali- und Erdalkalimetallen, einschließlich Magnesium und Zink, ausgewählt ist.

5 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion des Mineralsalzes unter den Anionen $B_4O_7^-$, PO_4^- , CO_3^- , SO_4^- , SiO_3^- , F^- , Cl^- , CH_3COO^- , Br^- , ClO_3^- , J^- ausgewählt ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mineralsalz unter Natriumcarbonat, Trinatriumphosphat, Borax, Natriumsilicat und Natriumsulfat ausgewählt ist.

10 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung oder gegebenenfalls Erniedrigung der LCST der Lösung ein wasserlösliches organisches Derivat in einer Konzentration zwischen 0,1 und 200 Gramm pro Liter zugibt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Derivat unter aliphatischen Verbindungen mit mindestens einer aus Alkoholen, Säuren, Aldehyden, Amiden und Aminen ausgewählten Funktion ausgewählt ist.

15 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Derivat zur Erhöhung der LCST unter 1,3-Butandiol, Acetamid, Propylenglykol, Ethanol, Methanol, Formamid und Ethylenglykol ausgewählt ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem organischen Derivat zur Verringerung der LCST um Propanol oder Butanol handelt.

20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymere mit Trübungspunkt unter Oxyethylenpolymeren, Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Propylenoxid/Ethylenoxid-Verhältnis zwischen 0 und 1, Polyvinylmethylethern und Polydimethoxyethylenen ausgewählt ist.

25 11. Wäßriges Medium zur Abschreckung metallischer Legierungen, das mindestens ein wasserlösliches organisches Polymeres mit Trübungspunkt und mindestens einen Zusatzstoff zur Änderung (Erhöhung oder Verringerung) der LCST enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es gleichzeitig mindestens eine Verbindung enthält, die auf dessen LCST im umgekehrten Sinne einwirkt.

30 12. Wäßriges Medium nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff, mit dem sich die LCST verringern läßt, unter wasserlöslichen Alkali- und Erdalkali- (einschließlich Magnesium) und Zinksalzen von Mineralsäuren oder organischen Säuren in einer Konzentration zwischen 0,1 und 200 Gramm pro Liter ausgewählt ist.

35 13. wäßriges Medium nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff, mit dem sich die LCST erhöhen läßt, unter wasserlöslichen, aliphatischen organischen Derivaten mit mindestens einer aus Alkoholen, Säuren, Aldehyden, Amiden und Aminen ausgewählten Funktion in einer Konzentration zwischen 0,1 und 200 Gramm pro Liter ausgewählt ist.

Claims

40 1. Process for modifying the cooling power of an aqueous solution of at least one water-soluble organic polymer which has a lower critical solubility temperature (called LCST), with a view to its use for quenching metal alloys, by which there is introduced into the said solution a predetermined quantity of a water-soluble additive which modifies the said critical temperature, lowering or raising it in a controlled manner, characterised in that the change in the LCST due to the presence of at least one compound changing this LCST in a given
45 direction is compensated by an addition of at least one compound affecting the LCST in an opposite direction.

2. Process according to Claim 1, characterised in that, to lower the LCST of the solution, an inorganic salt of an inorganic or organic acid is employed as an additive at a concentration of between 0.1 and 200 grams per litre.

50 3. Process according to Claim 2, characterised in that the inorganic salt is chosen from the salts of alkali and alkaline-earth metals, including magnesium, and of zinc.

4. Process according to Claim 2, characterised in that the anion of the inorganic salt is chosen from the anions $B_4O_7^-$, PO_4^- , CO_3^- , SO_4^- , SiO_3^- , F^- , Cl^- , CH_3COO^- , Br^- , ClO_3^- and I^- .

55 5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the inorganic salt is chosen from disodium carbonate, trisodium phosphate, borax, sodium silicate and disodium sulphate.

6. Process according to Claim 1, characterised in that, in order to raise or optionally to lower the LCST of the solution, a water-soluble organic derivative is added, at a concentration of between 0.1 and 200 grams per litre.

7. Process according to Claim 6, characterised in that the organic derivative is chosen from aliphatic com-

pounds which have at least one functional group chosen from alcohols, acids, aldehydes, amides and amines.

8. Process according to Claim 7, characterised in that the organic derivative raising the LCST is chosen from 1,3-butanediol, acetamide, propylene glycol, ethanol, methanol, formamide and ethylene glycol.

5 9. Process according to Claim 7, characterised in that the organic derivative lowering the LCST is propanol or butanol.

10 10. Process according to any one of Claims 1 to 9, characterised in that the water-soluble polymer which has an LCST point is chosen from oxyethylene polymers, copolymers of ethylene oxide and propylene oxide which have a propylene oxide/ethylene oxide ratio of between 0 and 1, polyvinyl methyl ethers and polydimethoxyethylenes.

11. Aqueous medium for quenching metal alloys, comprising at least one water-soluble organic polymer which has an LCST point and at least one additive for modifying (raising or lowering) the LCST, characterised in that it simultaneously contains at least one compound affecting its LCST in the opposite direction.

15 12. Aqueous medium according to Claim 11, characterised in that the additive enabling the LCST to be lowered is chosen from water-soluble alkali and alkaline-earth metal (including magnesium) and zinc salts of inorganic or organic acids, at a concentration of between 0.1 and 200 grams per litre.

20 13. Aqueous medium according to Claim 11, characterised in that the additive enabling the LCST to be raised is chosen from water-soluble aliphatic organic derivatives at a concentration of between 0.1 and 200 grams per litre, which have at least one functional group chosen from alcohols, acids, aldehydes, amides and amines.

25

30

35

40

45

50

55

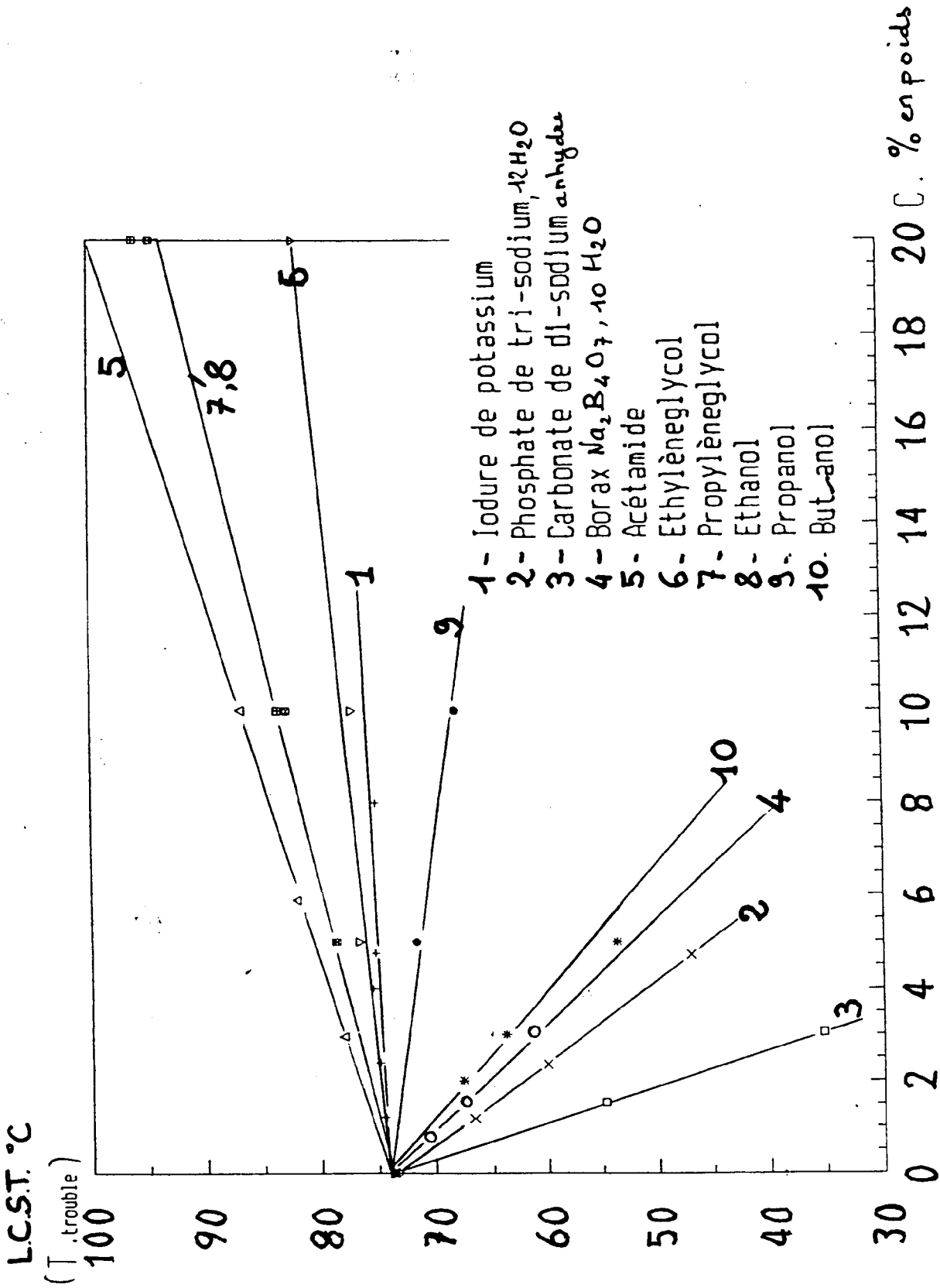


Fig. 1

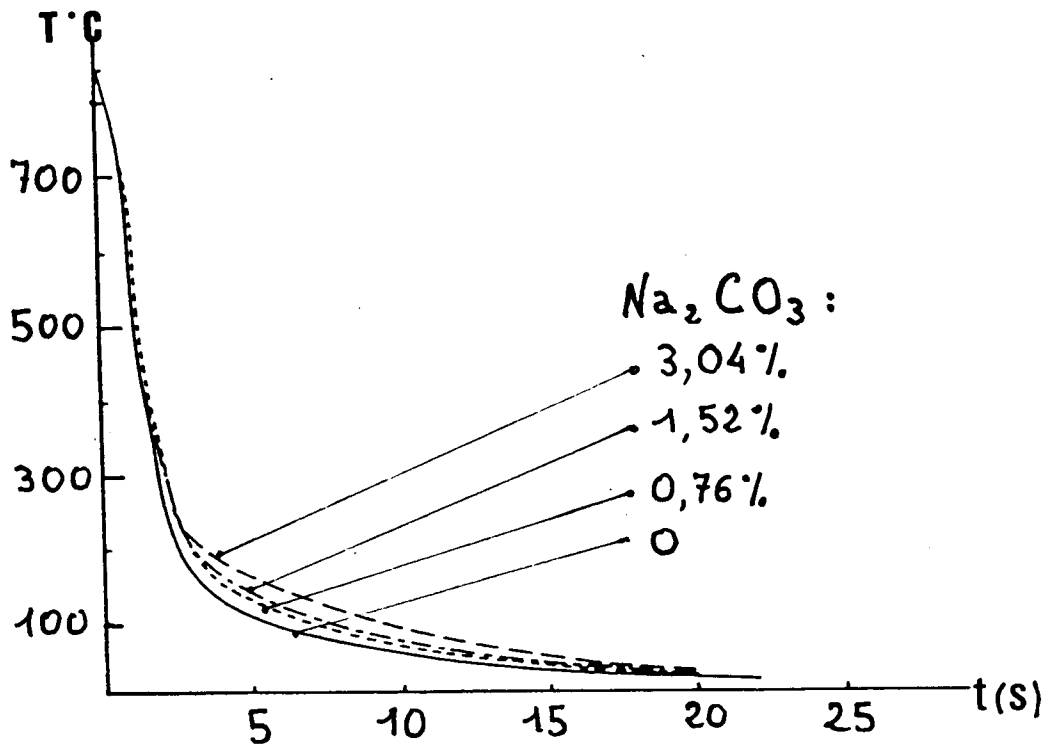


Fig. 2

dT/dt

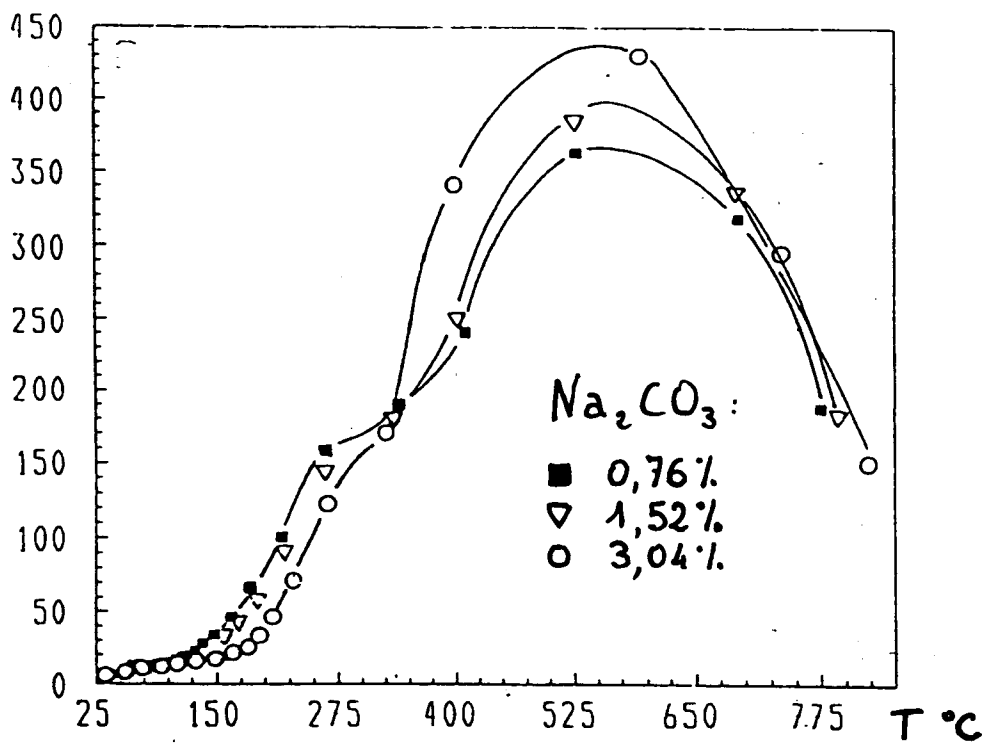
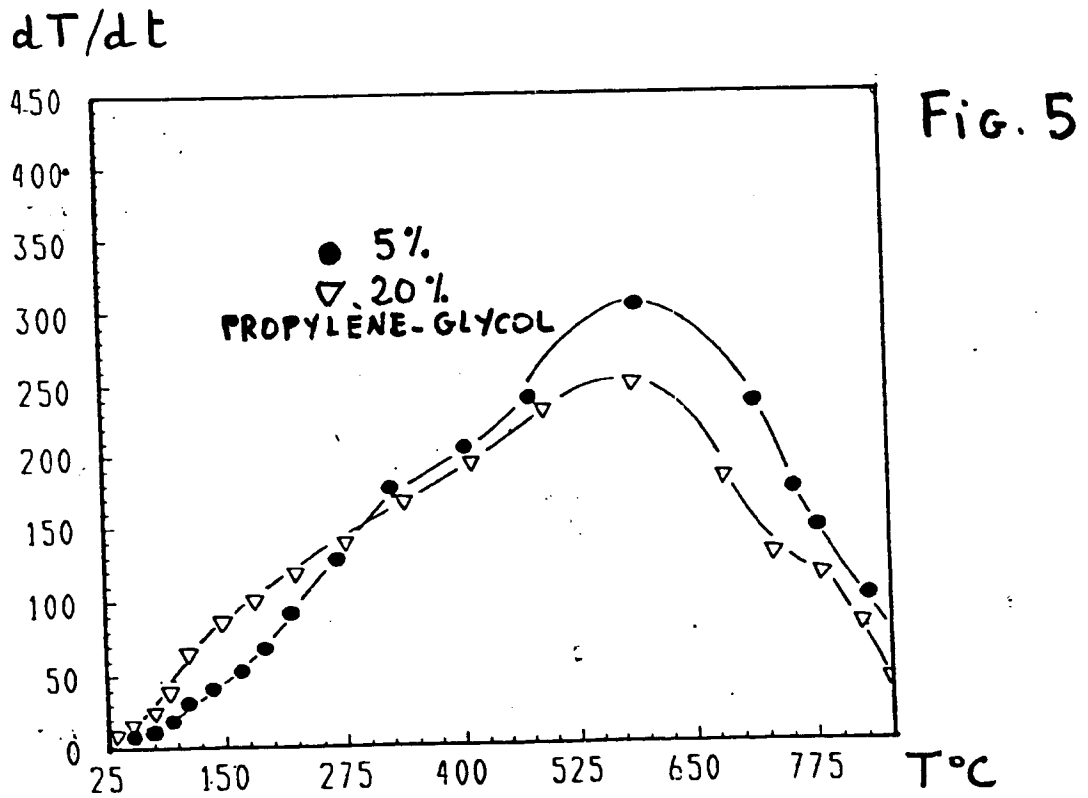
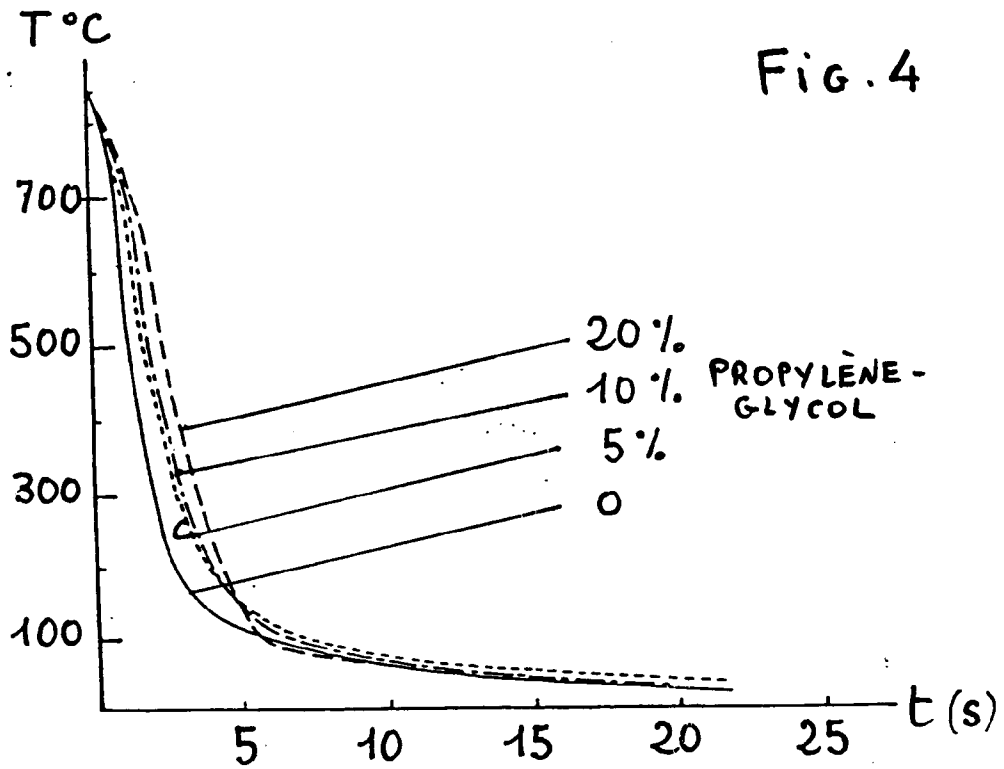
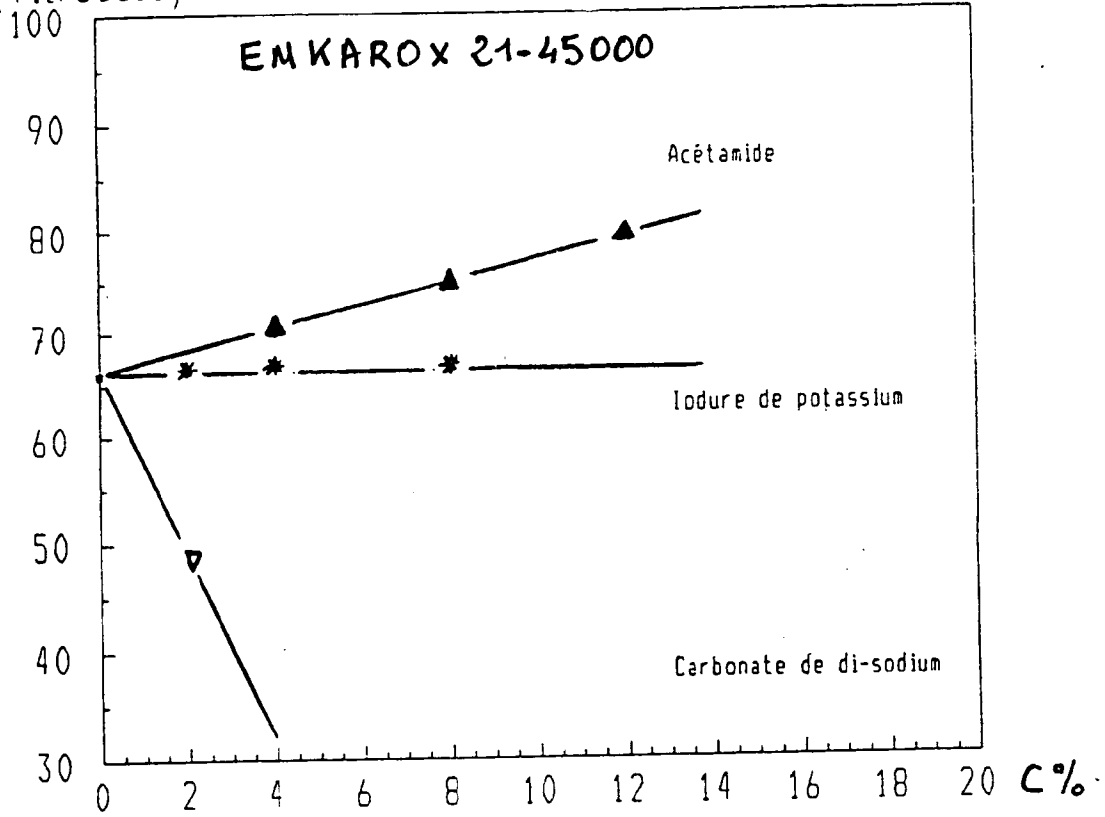


Fig. 3



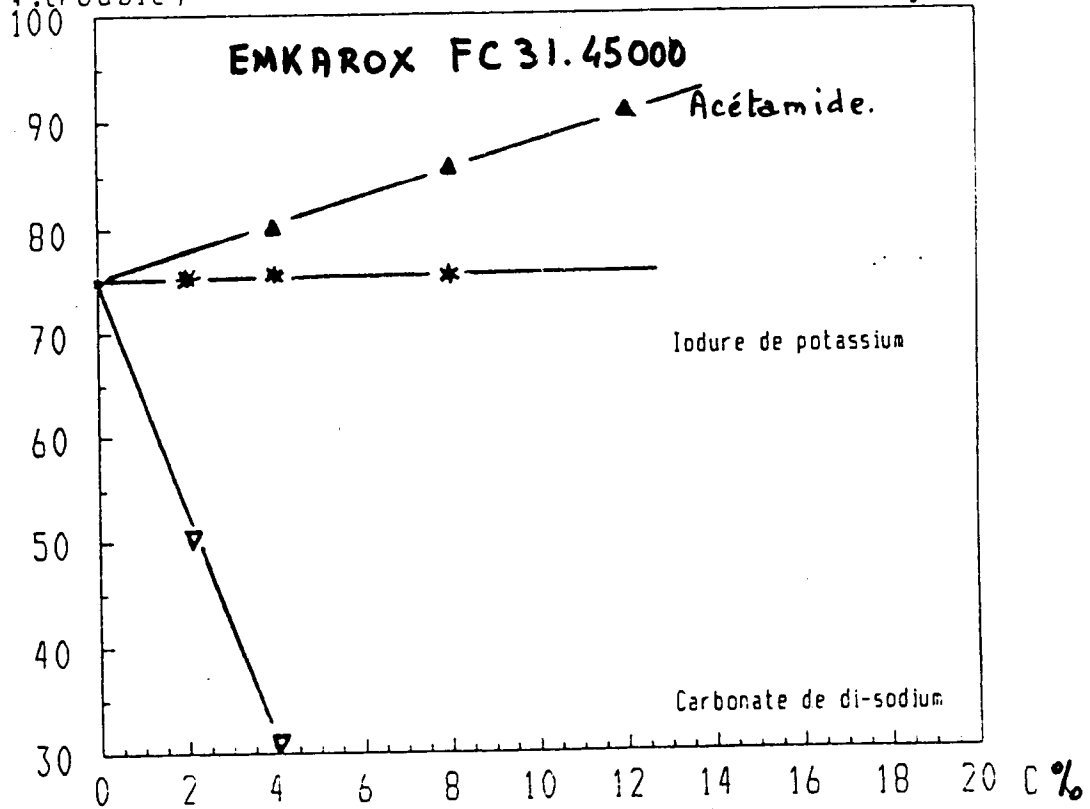
LC.S.T. °C
(T.trouble)

Fig. 6



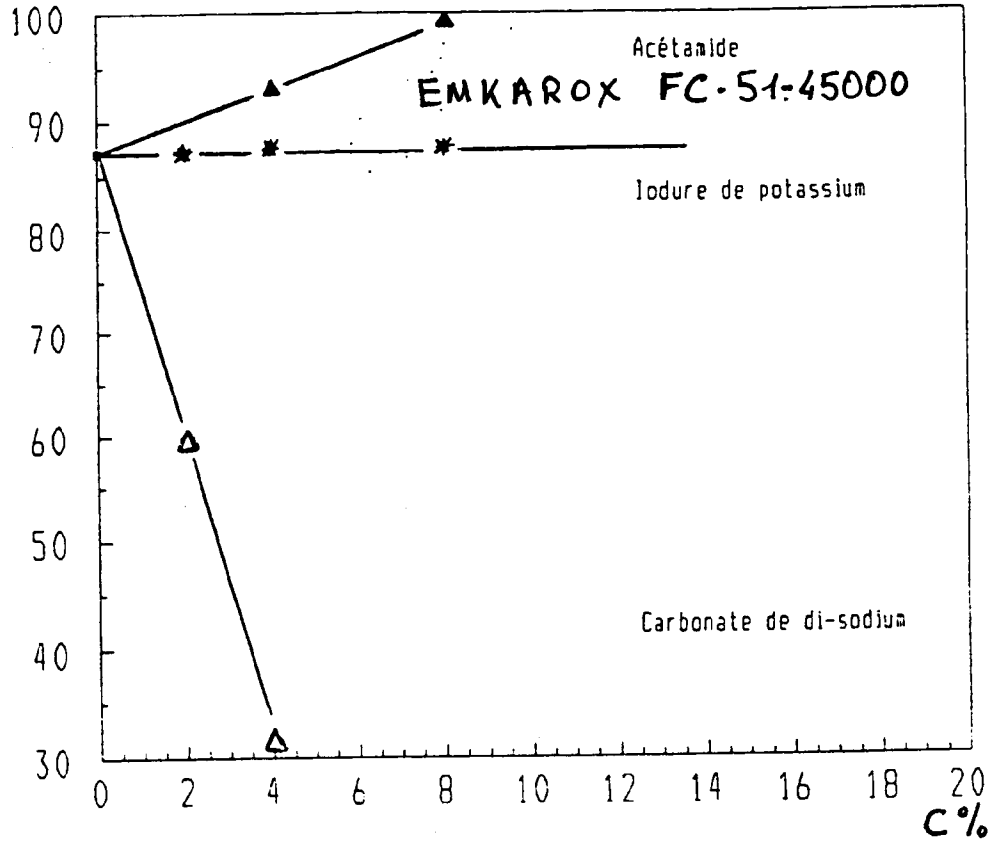
LC.S.T. °C
(T.trouble)

Fig. 7



L.C.S.T, °C
T. trouble

Fig. 8



T.(trouble)

Fig. 9

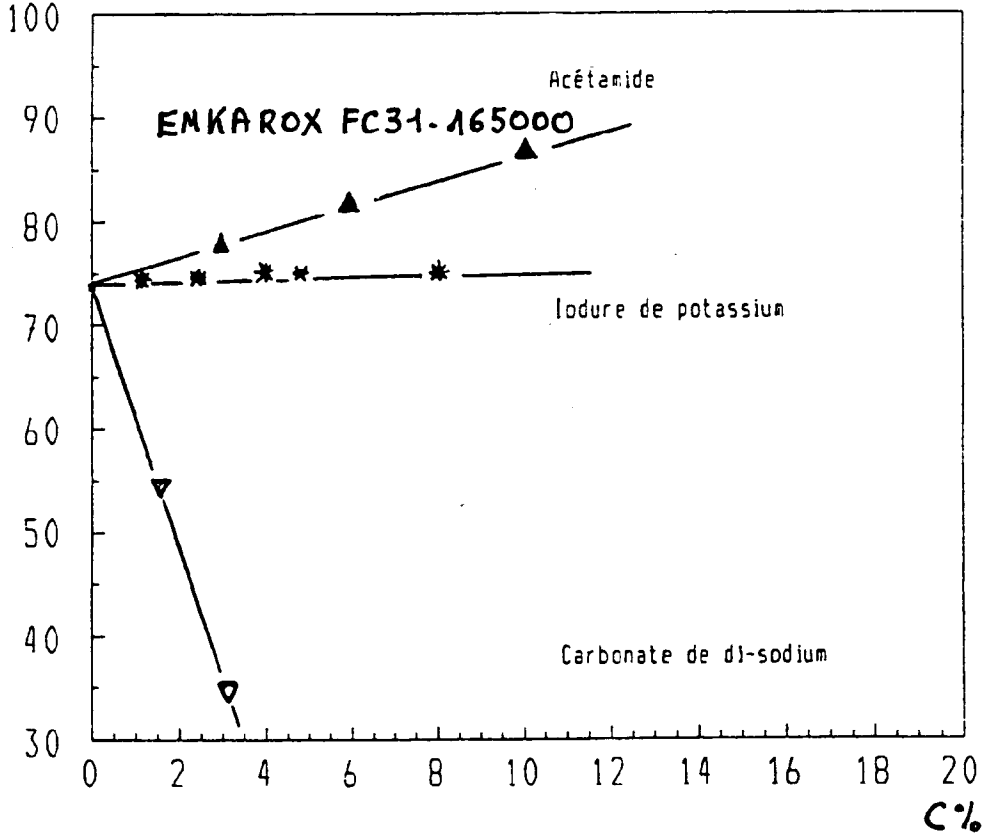
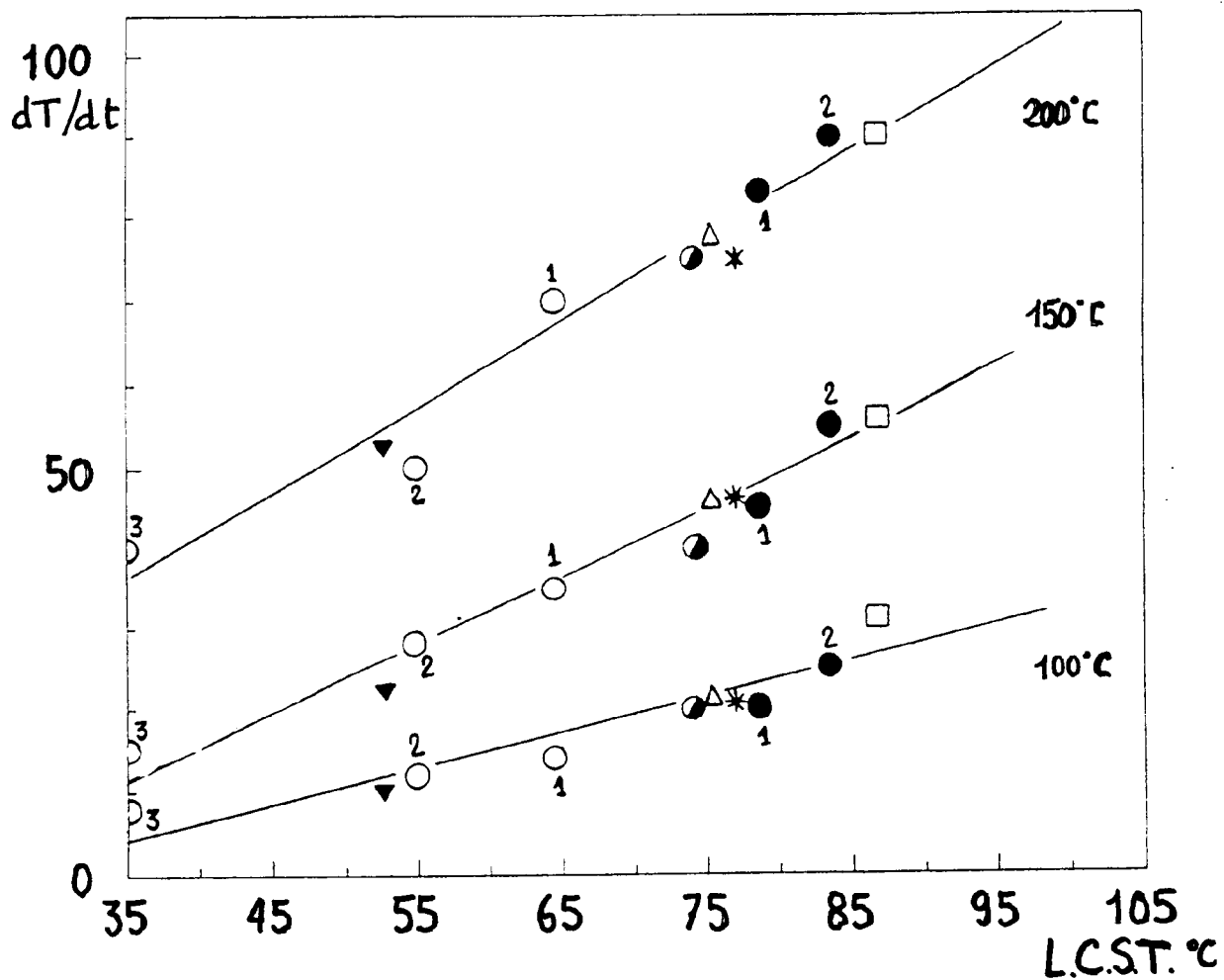


Fig 10



- | | | | |
|-----|---------------------|-----|---------------------------------------|
| △ | KI 4% | ○ 1 | Na ₂ CO ₃ 0.76% |
| * | Ethylèneglycol 10% | ○ 2 | Na ₂ CO ₃ 1.52% |
| ● 1 | Propylèneglycol 5% | ○ 3 | Na ₂ CO ₃ 3.04% |
| ● 2 | Propylèneglycol 10% | ▼ | Phosphate de tri-sodium 4% |
| □ | Acétamide 10% | ● | Blanc |