

366037

P.- 41.405

Nº 79.769
U.S. Ser Nº 636.623
Case 1544=Div I
of Spanish Patent
Appln. 351.484

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>B-22</u>
SUBCLASE	<u>C</u>

Memoria descriptiva

15 ABR.



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de NALCO CHEMICAL COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 180 North Michigan Avenue, Chicago, Illinois,
Estados Unidos de América

por: "UN DISPOSITIVO DE MOLDE CONFIGURADO PARA FORMAR LINGO-
TES DE ACERO", (Clase Internacional B22c)



Este invento se refiere a un nuevo recubri-
 miento para utilizarse sobre superficies que han de ser
 puestas en contacto, y a un método para formar lingotes,
 en el cual el acero fundido es vertido en moldes cuyas
 5 superficies están cubiertas con el recubrimiento.

La práctica en el tratamiento de metales fun-
 didos ha consistido en aplicar un recubrimiento sobre la
 superficie de los moldes antes de verter metal dentro de
 los moldes. Esta práctica ha sido seguida extensamente
 10 en la industria del acero, en que los moldes de lingotes
 son recubiertos normalmente antes de la configuración de
 los lingotes de acero. La finalidad reconocida de todos
 estos recubrimientos ha sido la de mejorar la calidad de
 superficie del metal moldeado. La función a realizar para
 15 la que la mayor parte de los recubrimientos de moldes es-
 tán diseñados es la de repeler salpicaduras de metal fundi-
 do y evitar que se solidifiquen sobre las paredes del mol-
 de.

La superficie de metal solidificado, que re-
 20 sulta de salpicaduras que se adhieren a las paredes del
 molde, se oxida normalmente con mucha rapidez. Esta oxi-
 dación de la superficie mas la alta capacidad térmica ad-
 quirida al adherirse al molde impide que el metal, que
 resulta de las salpicaduras, se incorpore en el cuerpo
 25 principal del lingote después que el molde ha sido llena-
 do completamente.

El hecho de que el metal de la salpicadura no
 se incorpora en el cuerpo principal del lingote metálico
 da como resultado discontinuidades superficiales, que de-
 30 ben ser eliminadas del lingote por combustión, escarpado,

15 APR



5 amolado u otros medios apropiados antes de la transformación del lingote en cuerpos configurados o chapas. Si las discontinuidades no son eliminadas por uno de estos tipos de operaciones, darán como resultado defectos en los productos metálicos acabados.

10 Se han ensayado en los procedimientos de la técnica anterior diversos materiales orgánicos e inorgánicos para resolver el problema de los defectos superficiales en metales, que son causados por salpicaduras que se adhieren a las paredes del molde. Se han utilizado con la mayor amplitud alquitrán de hulla, grafito, asfalto y diversas combinaciones de estos materiales y de materiales similares. Todos estos materiales han sido insatisfactorios por el hecho de que la mejora de la superficie metálica que resulta de su utilización ha sido relativamente pequeña en comparación con el gasto y con la dificultad implicados en aplicarlos a los moldes.

15 La inflamabilidad de algunos de los materiales de la técnica anterior es indeseable desde un punto de vista de seguridad y todos los materiales dan como resultado humo y/o emanaciones perjudiciales de una forma u otra. Los materiales que contienen un mayor porcentaje de grafito son los menos inflamables y dan como resultado la menor cantidad de humo; sin embargo, son extremadamente sucios y difíciles de manipular y de aplicar a las paredes del molde.

25 Se han ensayado diversos materiales inorgánicos para utilizarse como recubrimientos de moldes con diferentes grados de éxito, en cuanto a la mejora de la calidad de la superficie del metal. Ninguno de estos materia

30



les ha sido completamente satisfactorio o aceptable para la industria del acero, debido a inclusiones no metálicas, que éstos tienen una tendencia a introducir en el metal.

5 De acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento para preparar una composición de recubrimiento, caracterizado por mezclar sales de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo de ácido húmico y un agente aglutinante.

10 El recubrimiento está caracterizado por ser extremadamente adherente a las superficies de los moldes cuando es aplicado con brocha, por pulverización, o por otros métodos apropiados, a un molde que está a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta 482°C. El recubrimiento es extremadamente eficaz para repeler salpicaduras de metales fundidos e impedir su adherencia a la superficie del molde.

15 El recubrimiento de molde del presente invento lo hace extremadamente útil en un procedimiento en el que se forman lingotes de acero. Los lingotes se forman vertiendo acero fundido en un molde de hierro colado que está recubierto con el recubrimiento del presente invento.

20 El recubrimiento del presente invento, particularmente cuando el recubrimiento es aplicado a los moldes a una temperatura elevada, contiene preferiblemente un agente aglutinante además del ácido húmico o de las sales de ácido húmico.

25 Las sales de metal alcalino de ácido húmico que son útiles, son humato de sodio, humato de potasio, y humato de amonio. Para los fines de este invento, se considerará que el término "sal de metal alcalino" incluye sa
30



les de amonio.

Estas sales de metal alcalino-térreo de ácido húmico que son particularmente útiles en el presente invento son humato de calcio y humato de magnesio.

5 Las sales de humato que son útiles en el presente invento son productos de la reacción de ácido húmico con hidróxidos de metal alcalino o de metal alcalino-térreo o con amoniaco. Los ácidos húmicos son un grupo genérico de ácidos que se derivan del humus, que está concentrado con la mayor frecuencia en la capa superior de la tierra y contiene los productos de descomposición orgánicos de vegetación y de otros organismos. Manantiales de ácido húmico son la turba, el lignito y similares.

15 Uno de los manantiales preferidos del ácido húmico para utilizarse en el invento presente es la leonardita, que se encuentra frecuentemente en asociación con lignito. La leonardita es extraída principalmente en Bowman County, North Dakota, Divide County, North Dakota y en y alrededor de Alpine, Texas. Los análisis espectrales han indicado que la leonardita es genéricamente una mezcla de ácido húmico y de sales del mismo. Se considera que la leonardita está constituida por una gran molécula polimérica de anillos condensados que contiene grupos carboxilo; sin embargo, no se ha probado de manera concluyente la naturaleza exacta de la molécula.

25 Una muestra típica de leonardita, que está compuesta por sales de calcio, sodio, magnesio, potasio, etc. de ácidos orgánicos complejos, y ácido orgánico libre, tiene como análisis parcial el siguiente:



Ash	C	H	N	O	CH	CH O	CH CO
14,01	48,75-53,98	3,79-4,70	1,25	31,99	1,26	0,44	0,38

El peso equivalente de la anterior muestra de leonardita se determinó que era 256.

5 Con el fin de sintetizar las sales de humato de este invento solo es necesario añadir un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, o amoniaco al ácido húmico. La reacción de formación de sal se lleva a cabo preferiblemente en la presencia de agua. Una sal de
10 humato más preferida es el humato de sodio y más preferiblemente la leonardita de sodio.

 El agente aglutinante particular para utilizarse en el presente invento no es crítico, excepto que debe ser uno que sea capaz de adherirse a una superficie de
15 metal caliente o fría cuando es aplicado en forma de pulverización o de gotitas. Agentes aglutinantes orgánicos preferidos son ácido lignosulfónico, sales de metal alcalino de ácido lignosulfónico, sales de metal alcalino-térreo de ácido lignosulfónico, azúcares y dextrinas. En
20 una realización particularmente preferida del presente invento, el agente aglutinante orgánico utilizado es lignosulfonato de sodio.

 Los azúcares que se pueden utilizar en el presente invento son cualquiera de los materiales que tienen la fórmula general $(C_n H_{2n} O_n)$. Estos materiales son
25 clasificados generalmente como carbohidratos, monosacáridos.



dos, furanósidos o piranósidos. Un amplio margen de estos materiales han probado ser útiles como aglutinantes orgánicos en el recubrimiento de moldes del presente invento. Los más preferidos de los azúcares para utilizarse en el presente invento son los monosacáridos.

Los glicoles son útiles como agentes auxiliares en la aglutinación orgánica, ya que aumentan el punto de ebullición de la mezcla cuando ésta se utiliza en forma de una suspensión acuosa. La suspensión acuosa tiene entonces menor tendencia a las salpicaduras cuando se aplica a una superficie de molde caliente. Se considera que los glicoles son el grupo de alcoholes diatómicos de la serie alifática. El material más preferido de esta serie para utilizarse en el presente invento es el etilenglicol. El etilenglicol es también útil como un agente que disminuye el punto de congelación para utilizarse cuando el recubrimiento de molde es transportado o utilizado en forma de una mezcla acuosa en climas fríos.

Los lignosulfonatos que son útiles en el presente invento son las sales de amonio, de metal alcalino y de metal alcalino-térreo de ácido lignosulfónico y los ácidos lignosulfónicos propiamente dichos. Son bien conocidos en el ramo los métodos de fabricación de ácido lignosulfónico y de diversas sales de lignosulfonato. Métodos apropiados para la producción de ácido lignosulfónico y para el aislamiento de diversas sales de lignosulfonato están dadas por Freidrich Emil Brauns en la CHEMISTRY OF LIGNIN, publicada en 1952 por la Academic Press, Inc. de Nueva York. Un método particular para aislar ácido - lignosulfónico y fabricar las diversas sales de lignosul-



fonato está descrito en las páginas 111 a 125.

5 Todas las diversas sales de amonio, de metal alcalino y de metal alcalino-térreo y los ácidos libres son útiles para la práctica del invento. Los lignosulfonatos preferidos son los lignosulfonatos de amonio, de sodio y de calcio y combinaciones de los mismos.

10 Para recubrir moldes con la mezcla del presente invento, la mezcla puede ser insuflada o espolvoreada sobre la superficie del molde en forma de un polvo seco, o puede ser aplicada a la superficie en forma de una solución acuosa por medio de aplicación con brocha, inmersión, vertido, pulverización u otros medios apropiados. En una realización preferida del invento, la mezcla se encuentra en forma de una suspensión acuosa que consiste en desde 15 aproximadamente 20% hasta aproximadamente 80% en peso de la mezcla del presente invento, y desde aproximadamente 20% hasta aproximadamente 80% en peso de agua. Más preferiblemente, la suspensión acuosa contiene desde aproximadamente 30% hasta aproximadamente 60% en peso de la mezcla del invento, y desde aproximadamente 40% hasta aproximada- 20 mente 70% en peso de agua. En una realización del presente invento, la suspensión contiene aproximadamente 40% de la mezcla del presente invento y aproximadamente 60% de agua.

25 Los moldes para lingotes son recubiertos usualmente en caliente, a una temperatura entre aproximadamente 93°C y aproximadamente 427°C. Sin embargo, el recubrimiento del presente invento puede ser utilizado a temperaturas que oscilan desde la temperatura ambiente hasta tem- 30 peraturas superiores a 538°C. La temperatura más preferi-



15

da para recubrir cuando se utiliza una suspensión acuosa
es de aproximadamente 149°C. Se prefiere esta temperatura
ya que proporciona un recubrimiento eficaz con un mínimo
de salpicaduras, y de desprendimiento violento de vapor
de agua con la consiguiente pérdida de material.

5

Se ha encontrado que un amplio margen de
composiciones son útiles en el presente invento. Prefe-
riblemente, el ácido húmico o la sal de ácido húmico de-
berán estar presentes en una cantidad desde aproximadamen-
te 20% hasta aproximadamente 80% en peso de la mezcla se-
ca. Más preferiblemente, el ácido húmico o la sal de ácido
húmico deberán estar presentes en una cantidad desde apro-
ximadamente 30% hasta aproximadamente 60% en peso. En una
realización del invento, la sal de ácido húmico es humato
de sodio, presente en una cantidad igual a aproximadamen-
te 40% en peso de la mezcla seca.

10

15

Otros agentes auxiliares útiles pueden ser
añadidos a la mezcla en menores cantidades en una suspen-
sión acuosa. Se efectúa la adición de estos agentes auxi-
liares para mejorar las propiedades de la suspensión en
cuanto a características tales como estabilidad frente a
las bacterias y el punto de congelación.

20

Se han utilizado una variedad de bacterici-
das en cantidades menores de 1% en peso, para aumentar la
estabilidad de la mezcla en una suspensión acuosa. Desde
luego, se sobreentiende que el invento no está limitado a
la utilización de ningún bactericida particular ni a nin-
guna cantidad particular de bactericida. Se puede utili-
zar uno cualquiera de un cierto número de agentes conoci-
dos para inhibir el crecimiento de las bacterias en un

25

30



sistema acuoso que tiene alta concentración de agentes aglutinantes orgánicos tales como azúcares.

Otros agentes auxiliares útiles que se pueden utilizar en una suspensión acuosa de la mezcla del presente invento son agentes que disminuyen el punto de congelación, para utilizarse cuando la suspensión es transportada o utilizada en climas fríos. Los glicoles son particularmente útiles como agentes que disminuyen el punto de congelación para utilizarse en el presente invento, tal como se ha indicado anteriormente. Un glicol particularmente preferido es el etilenglicol.

El invento se comprenderá mejor con referencia al siguiente ejemplo.

EJEMPLO.- Una composición típica de recubrimiento de moldes del presente invento está constituida de la siguiente manera:

<u>Componente</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Agua	59,5
Humato de sodio	16,5
Lignosol X-D (+)	13,5
Material caústico cristalino	0,15
Etilenglicol	10,2
Pentaclorofenol	0,15

(+) El lignosol X-D es un lignosulfonato de metal alcalino-térreo con el siguiente análisis típico.



	<u>Ingrediente</u>	<u>Porcentaje</u>
	Humedad	4
	Cal en forma de CaO	0,4
	Cenizas	20,0
5	Cuerpos reductores	20,0
	Azufre	5,6
	Hierro (máximo)	0,05
	Insolubles (Solución al 27%) Volumen	0,4
	Metoxilo	7,4
10	Azufre de sulfonato	3,5
	Sodio, como Na	6,1

15 El humato de sodio que se utilizó en la preparación de este recubrimiento para moldes fue preparado tratando con material caustico un lodo de leonardita cruda. Se añadió una pequeña cantidad de material caústico cristalino al recubrimiento de molde para proporcionar un exceso de sodio para reaccionar con cualquier cantidad de ácido húmico o lignosulfónico procedente del humato

20 de sodio o del lignosol, y para producir una mezcla de recubrimiento a un pH superior a 9,5. Se encontró que era deseable mantener un pH superior a 9,5 para la adherencia a las paredes del molde cuando el recubrimiento era aplicado en la forma de una pulverización.

25 El recubrimiento fue aplicado a una serie de más de 100 moldes para lingotes. Diversos aceros al carbono y de aleación, que se preparan en un horno de oxígeno básico, fueron vertidos dentro de las paredes del lingote y se realizaron análisis metalurgicos con los lingo



tes que se formaron. Se encontró que todos los lingotes
tenían propiedades de superficie que eran superiores a las
de los lingotes formados en moldes no recubiertos y a
las de los lingotes que se formaron en moldes en los que
5 se utilizó un recubrimiento grafitico de molde de la técnica anterior. Los lingotes fueron ensayados también en
cuanto a la presencia de inclusiones no metálicas que pu-
dieran haber resultado del recubrimiento del molde. No
se descubrieron inclusiones desusadas y se obtuvo la con-
10 clusión de que el recubrimiento del molde no tenía efecto perjudicial sobre el acero. Además, no se observó acumulación del recubrimiento sobre los moldes después de haber sido separado el molde.

Aunque el presente invento se refiere princi-
15 palmente a un recubrimiento de moldes y a un método de formar lingotes de acero, se puede lograr una superficie mejorada para ponerse en contacto con cualquier metal fundido, recubriendo la superficie con un compuesto de ácido húmico o con una mezcla de un compuesto de ácido húmico
20 con otros agentes auxiliares útiles, tal como se describe anteriormente. Un ejemplo específico de una superficie que puede ser mejorada utilizando los recubrimientos del presente invento es la superficie de machos y de moldes de arena o cerámicos para utilizarse en la colada de metales. Otro ejemplo de una superficie recubierta es la su-
25 perficie de crisoles de grafito o cerámicos para utilizarse en la fusión de metales fundidos o para contenerlos.

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Estados Unidos de América el 8 de Mayo de
30 1.967, bajo el número 636.623, se acoge a los beneficios



del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un dispositivo de molde configurado para formar lingotes de acero, que tiene una superficie para entrar en contacto con metal fundido, caracterizado por que dicha superficie está recubierta con un compuesto de ácido húmico.

15 2.- Un dispositivo de molde según la reivindicación 1, en el que el compuesto de ácido húmico está formado por sales de metal alcalino y/o metal alcalino-terreo de ácido húmico y está mezclado con un agente aglutinante.

20 3.- Un dispositivo de molde según la reivindicación 2, en el que el agente aglutinante está seleccionado de entre el ácido lignosulfónico, sales de metales alcalinos del ácido lignosulfónico, sales de metales alcali



noterrees del ácido lignosulfónico, azúcares y glicoles.

4.- Un dispositivo de molde según la reivindicación 3, en el que el agente aglutinante es lignosulfonato de sodio.

5
5.- Un dispositivo de molde configurado para formar lingotes de acero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10
Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 ABR. 1969

P.A.

Alberto de Eizaburu
For Poder *Alta*

15-4-69

PBG.