

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. - C.	
CLASE C-09	B-41
SUBCLASE D	M

Case No. M-56006.

381408

## Memoria Descriptiva

sobre:



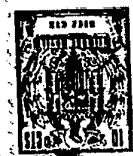
Procedimiento para la preparación de composiciones de marcado para superficies de productos metálicos calientes.

*Solicitante:* UNITED STATES STEEL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en: 525 William Penn Place, Pittsburgh, Estado de Pensilvania, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de composiciones de marcado adecuadas para su aplicación por pulverización a chorro sobre productos metálicos calientes en el transcurso de su fabricación, con el fin de hacer posible

5.



la ulterior identificación del mismo. Una composición de este tipo ha sido ya descrita en:

5. La literatura anterior reconoce el problema del marcado de productos metálicos tales como platos de acero o similares, mientras están calientes después de la laminación, el cual ha permanecido sin resolver hasta la actualidad por la ausencia de un material de marcado con la capacidad de soportar la temperatura del producto, que pudiera aplicarse mecánicamente. El marcado a mano de platos calientes no es deseable por razones de seguridad. En adición, no es factible el esperar, hasta que el producto esté frío, para aplicar el marcado. Para esta finalidad se ha desarrollado un medio para marcar mecánicamente, aplicable desde una distancia.

10. La literatura anterior propone una composición de marcado consistente en una mezcla de 16 a 52 partes de un óxido metálico suspendido en una solución que contiene de 40 a 70 partes de sólidos de silicato sódico en 60 a 263 partes de agua y 8 a 25 partes de caolín.

15. Se ha descubierto que han de imponerse características rígidas de ejecución de la mezcla, la cual debe ser líquida o similar a un líquido para que sea de flujo libre y pulverizable a chorro; su viscosidad debe permitir la pulverización a chorro, aún a elevadas temperaturas cuando entra en contacto con el producto metálico caliente no debe burbujear significativamente, puesto que la coalescencia se presentaría rápidamente, y no esparcirse ó correrse en tal grado que destruya la legibilidad de su configuración aplicada (por ejemplo, números o letras); y adicionalmente, la composición aplicada deberá secarse y/o endurecerse rápidamente para proporcionar un marcado fuertemente adherente, resistente a la intemperie.
- 20.
- 25.
- 30.



Constituye un objeto de la invención el establecer las características de ejecución de la mezcla mediante coordinación de las cantidades de sólidos y agua, y por consiguiente, el balance de propiedades con el fin de que sea de utilidad en la aplicación por pulverización a chorro de marcados legibles a superficies metálicas muy calientes.

De acuerdo con la presente invención, los sólidos están presentes en cantidades coordinadas que caen dentro de las gamas definidas por un área en un diagrama ternario por líneas paralelas AB y ED que representan los límites mínimo y máximo de 40 a 69 partes de sólidos de silicato sódico, por líneas paralelas BC y AE que representan los límites máximo y mínimo de 35 a 8 partes de caolín y una línea CD que intersecta con BC y ED y que representa el mínimo de 16 partes de óxido metálico, representándose el máximo de 52 partes de óxido metálico por el punto de intersección de las líneas AB y AE, é incluyéndose el agua en una cantidad que proporcione una viscosidad de la mezcla de 17 a 80 unidades Krebs aproximadamente.

En el dibujo adjunto se ilustra a modo de ejemplo un diagrama ternario.

Con referencia al dibujo, puede observarse que la línea AB define el límite inferior de 40 % y la línea DE el límite superior de 69 % para el contenido en sólidos de silicato sódico del contenido total en sólidos de la composición. Los sólidos de silicato sódico funcionan para proporcionar la adherencia satisfactoria de la composición de marcado sobre el producto metálico. Con menos del 40 % de sólidos totales siendo los sólidos de silicato sódico, se produce una adherencia insatisfactoria y pobre de la composición de mar-



- cado sobre el producto metálico. Cuando más del 69 % del contenido total en sólidos es el contenido en sólidos de silicato sódico, la composición de marcado es insuficientemente refractaria en naturaleza ya que tras la aplicación
5. la misma fluye y funde constituyendo un detrimento en relación con la legibilidad. A partir del diagrama ternario, puede observarse igualmente que la línea CD define el límite inferior de 16 % para el contenido en dióxido de titanio de los sólidos totales de la composición y también que el punto
10. A define el límite superior del 52 % para el contenido en dióxido de titanio de los sólidos totales en la composición. Con un contenido en sólidos totales de la composición que contenga menos de 16 % de  $TiO_2$ , ú otro pigmento de óxido metálico, la composición contiene insuficiente pigmento colorante para proporcionar un marcado rápidamente discernible y legible, y cuando contiene  $TiO_2$  en una cantidad superior
15. al 52 % de los sólidos totales, la adherencia de la composición es insatisfactoria. A partir del diagrama ternario, también puede verse que la línea EA define el límite inferior de 8 % para el contenido en caolín de los sólidos totales y la línea CB el límite superior de 35 % para el contenido en caolín de los sólidos totales en la composición de marcado. Es necesario una cantidad de caolín de como mínimo 8 % de los sólidos totales para servir como un agente de suspensión para el óxido metálico, por ejemplo,  $TiO_2$ . Esta
20. cantidad de caolín sirve también para estabilizar la viscosidad de la composición de marcado, mientras se mantiene en un tanque de alimentación para su ulterior aplicación por pulverización a chorro, en una temperatura, normalmente en-
25. contrada, de 20 a 30°C, y a veces superiores, dependiendo
- 30.



- del ambiente que circunda al tanque de alimentación en uso ordinario. Cuando el caolín excede del 35 % aproximadamente del contenido en sólidos, la cantidad de agua requerida para proporcionar la composición con una viscosidad para su aplicación por pulverización a chorro es tan grande que tal composición tras chocar con el metal caliente salpica con una pérdida resultante de legibilidad de marcado. A partir de lo anterior, podrá ser fácilmente evidente que existe una interdependencia y coordinación única del óxido metálico, caolín, sólidos de silicato sódico y sus cantidades, tal como la definida por el área abarcada por la línea ABCDE en el dibujo adjunto, con el fin de proporcionar una composición de marcado útil para las finalidades propuestas hasta el presente.
5. En un ejemplo típico, considerado el ejemplo preferido por la Entidad solicitante, se mezclan 2,16 kg aproximadamente de dióxido de titanio finamente molturado y 0,54 kg aproximadamente de caolín en 3,78 l de una solución de silicato sódico de 50º Baumé aproximadamente (1.536 g/l), que contiene 44 % en peso de sólidos aproximadamente. Se añaden 0,94 l de agua y con preferencia se mezcla primero conjuntamente con la solución de silicato sódico. A continuación se añade el caolín y se mezcla de forma tal que se humecten todas las partículas. Finalmente, se adiciona el dióxido de titanio y se continúa el mezclado en un mezclador tipo propulsor a elevada velocidad y elevado esfuerzo cortante ó Disolvedor Cowles (Cowles Dissolver Co., Inc., Cayuga, N.Y., Modelo 1-VG) durante 15 a 25 minutos. Posteriormente, se reduce la viscosidad de la composición general resultante por adición de una pequeña cantidad de agua
10. 15. 20. 25. 30.



adicional, para asegurar una característica de libre flujo en la gama requerida para las características óptimas de pulverización (70 - 80 unidades Krebs y preferiblemente 75 unidades Krebs).

5. El contenido en sólidos de la composición es también interdependiente del contenido en agua de la composición de marcado puesto que el contenido en agua de la misma controla principalmente la viscosidad de la composición.

10. El límite inferior de 70 unidades Krebs para la viscosidad de la composición de marcado es crítico y se observa en que las composiciones de viscosidad inferior rebotan, salpican, y no proporciona una adherencia inicial de la composición aplicada al metal caliente. El límite superior de viscosidad de 80 unidades Krebs aproximadamente surge de una base

15. de utilidad y práctica, consistente en que hoy día los equipos de pulverización a chorro no pueden operarse en general para pulverizar composiciones más viscosas. Por consiguiente, deberá observarse que la composición debe contener necesariamente siempre algún contenido en agua puesto que algo

20. de agua es necesaria en la composición para promover y proporcionar una adherencia inicial de la composición aplicada sobre el metal caliente.

Una formulación preferida de la composición es la siguiente:

25.	<u>Constituyentes de tinta.</u>	<u>Composición partes en peso.</u>
	Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	41,2
	Caolín	10,3
	Solución acuosa de silicato sódico (44,1 % sólidos)	{ 48,5 sólidos 61,5 H <sub>2</sub> O
	Agua destilada	<u>18,9</u>
30.		180,4



- El  $TiO_2$  deberá encontrarse en un fino estado de subdivisión, es decir, un grado de pigmento comercialmente disponible y adecuadamente del tipo R 510 y su manufactura equivalente por E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware. En vez de la titanía pueden emplearse otros óxidos metálicos, por ejemplo, wollastonita ( $CaSiO_3$ ), sílice ( $SiO_2$ ), alúmina ( $Al_2O_3$ ), berilia ( $BeO$ ) ó zirconia ( $ZrO_2$ ), con la observación de que las cantidades útiles de cada uno de ellos interdependerán también de los sólidos de silicato sódico y caolín empleados y sus cantidades en una estrecha aproximación a la relación propuesta en la presente para el dióxido de titanio, pero no necesariamente en la misma relación, y con la obtención de un marcado útil, pero no necesariamente con un marcado equivalente.
- 5.
- 10.
15. Se ha encontrado que es deseable el uso del caolín en una forma fina, por ejemplo, un caolín flotado en aire, químicamente purificado, debido a que éste grado de material no es reactivo con el silicato sódico y proporciona una composición con una viscosidad que permanece muy estable tras períodos considerables de tiempo independientemente de los cambios de temperatura. El caolín "Ajax P", fabricado por Georgia Kaolin Co., Elizabeth, New Jersey, es un producto adecuado. En adición, esta forma de caolín es altamente efectiva como agente de suspensión evitando así la rápida sedimentación del pigmento de dióxido de titanio. Adicionalmente, la blancura del caolín evita cualquier empeoramiento de la reflectividad de la composición a medida que se aplica, la cual es característica del dióxido de titanio. El caolín "Ajax P" puede ser sustituido por cualquier arcilla refractaria en un estado adecuado de subdivisión que no
- 20.
- 25.
- 30.

- 8 - 381408



sea reactiva con el silicato sódico.

Las cifras de propiedades del caolín "Ajax P" son las siguientes:

ANALISIS DEL TAMAÑO DE PARTICULA

5.	<u>Diámetro esférico equivalente, micras.</u>	<u>% en peso de finos</u>
	5	100
	2	96
	1	84
	0,5	60
	0,3	39

-----

ANALISIS QUIMICO TIPICO

15.	<u>Constituyentes</u>	<u>Partes en peso</u>
	SiO <sub>2</sub>	45,20
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,08
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49
20.	TiO <sub>2</sub>	1,52
	CaO	0,26
	N <sub>2</sub> O	0,30
	Na <sub>2</sub> O	0,02
	K <sub>2</sub> O	0,04
25.	Pérdida en ignición	13,51
	Temperatura de reblandecimiento de cono pirométrico	36

30. El silicato sódico usado tiene preferiblemente una relación de 2:1 de SiO<sub>2</sub> a Na<sub>2</sub>O en peso y adecuadamente es el fabricado por Philadelphia Quartz Co., Philadelphia, Penn-



sylvania.

- La presente composición, obtenida como anteriormente se ha indicado, es una mezcla uniforme, de consistencia de pintura, que puede descargarse a presión a través de orificios muy pequeños sin peligro ó taponamiento de los mismos. Cuando una pulverización a chorro instantánea de la misma incide sobre los productos metálicos a 426 - 871°C, las gotitas individuales coalescen rápidamente pero no se esparcen ó corren en tal grado como para emborronar la configuración de caracteres formados por estarcidos a través de los cuales se proyecta la pulverización. Adicionalmente, por razones de la temperatura del producto, la composición líquida se seca y endurece rápidamente en una inscripción fuertemente adherente y resistente a la intemperie.
- 5.
- 10.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 9 de julio de 1969, bajo el número Ser. No. 840.225, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la preparación de composiciones de marcado para superficies de productos metálicos calientes; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
- 30.



- 1.- Procedimiento para la preparación de composiciones de marcado para superficies de productos metálicos calientes, adecuadas para ser pulverizadas a chorro sobre dichas superficies, a temperaturas de 426 - 871°C, caracterizado porque comprende mezclar, en suspensión acuosa de sólidos, 16 a 52 partes de sólidos de un óxido metálico, 40 a 70 partes de sólidos de silicato sódico, 8 a 25 partes de caolín y 60 a 263 partes de agua, refiriéndose todas las partes a partes en peso de la mezcla total, en donde los sólidos están presentes en cantidades coordinadas que caen dentro de las gamas definidas por un área en un diagrama ternario por líneas paralelas AB y ED que representan los límites mínimo y máximo de 40 a 69 partes de sólidos de silicato sódico, por líneas paralelas BC y AE que representan los límites máximo y mínimo de 35 a 8 partes de caolín y una línea CD que intersecta con BC y ED y que representa el mínimo de 16 partes de óxido metálico, representándose el máximo de 52 partes de óxido metálico por el punto de intersección de las líneas AB y AE, e incluyéndose el agua en una cantidad que proporcione una viscosidad de la mezcla de 17 a 80 unidades Krebs aproximadamente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como óxido metálico se mezcla  $TiO_2$ .

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los sólidos de silicato sódico tienen una relación de 2:1 de  $SiO_2$  a  $Na_2O$  en peso en una solución de silicato sódico de 50° Baume aproximadamente.
- 25.

4.- Procedimiento para la preparación de composiciones de marcado para superficies de productos metálicos calientes; tal y como queda sustancialmente descrito en la

30.

381408



presente memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

Esta memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

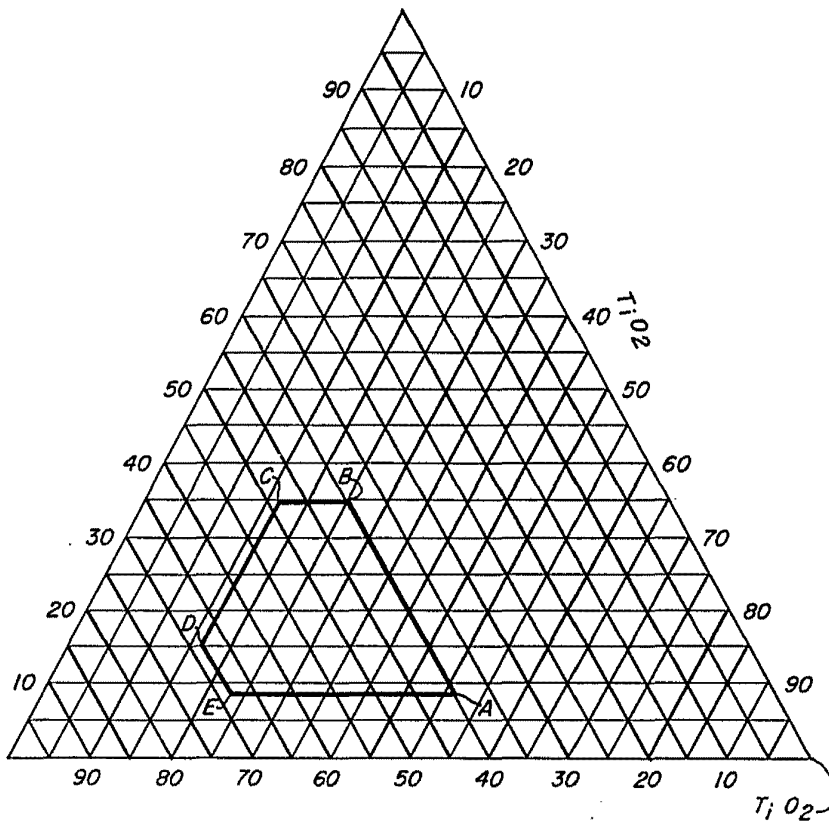
13 JUL 1970

UNITED STATES STEEL CORPORATION

L. GÓMEZ ACEBO Y MOYER  
Firmado: F. Hernández Ruiz

381408

ESCALA  
VARIABLE



18 JUL 1970

Madrid

L. GOMEZ ACEBO Y MODES  
s. p. Firmados F. Hernández Ruiz