

249978

P - 18.370

28 NOV. 1959



249978

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue, St. Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA MATERIA MAGNETICA"

La presente invención se refiere a órganos magnéticos registradores de sonidos o de impulsos, que tiene un elemento magnético extendido, pegado, o incorporado de otro modo en (o sobre) una hoja o una banda de soporte. Los órganos registradores convienen particularmente para ser utilizados en dispositivos magnéticos de registro o de reproducción en los cuales el registro de un sonido se hace magnetizando partes sucesivas de un órgano registrador en movimiento conforme a las variaciones de señales de frecuencia audible. Las expresiones cinta registradora magnética y órganos regis-

5

10

249978



trador magnético, tales como son utilizadas aquí, comprenden
bandas, discos, cilindros u hojas recubiertos o impregnados
con la materia magnetizable según la invención e igualmente
películas cinematográficas, una parte de las cuales es un ór-
gano registrador magnético.

La presente invención se refiere a un procedimien-
to de fabricación de una materia magnética en forma de par-
tículas que sirven para hacer un elemento de una cinta mag-
nética registradora del sonido, consistiendo este procedi-
miento en someter óxido de hierro amarillo ferrita acicular
a la acción de un gas reductor que consiste en óxido de car-
bono o hidrógeno o en una mezcla de los dos, a temperaturas
de 300 a 365 grados, durante 45 a 120 minutos, después de lo
cual se enfría este óxido de hierro reducido a una tempera-
tura inferior a la temperatura ambiente en ausencia de agen-
tes oxidantes, lo que hace que este óxido de hierro reducido
sea magnéticamente estable.

La presente invención se refiere igualmente a un
agente magnético que sirve para hacer un elemento de una cin-
ta registradora magnética que tiene partículas de óxido de
hierro acicular reducido, magnéticamente estable, que
tiene una fuerza coercitiva comprendida entre 220 y 360
oersteds cuando se obtiene sometiendo estas partículas de
óxido de hierro a la acción de un gas reductor que consiste
en óxido de carbono o hidrógeno a una mezcla de los dos,
a temperatura elevada, hasta que las partículas de óxido de
hierro estén negras.

La presente invención se refiere igualmente a un
órgano registrador magnético que sirve para un elemento de una
cinta magnética registradora del sonido que tiene óxido de

249978



28.
hierro magnético de red cristalina cúbica y que tiene propiedades magnéticas sensiblemente uniforme y hecho sometiendo óxido de hierro acicular a la acción de un gas reductor consistente en óxido de carbono, hidrógeno o sus mezclas y una pequeña cantidad de oxígeno, a temperaturas elevadas, hasta que las partículas estén de modo sensible completamente negras, después de lo cual se enfría y se estabiliza este óxido de hierro reducido a temperatura inferior a la normal en presencia de un gas inerte.

5
10 Uno de los objetos particulares de la invención es obtener óxido de hierro magnético en forma de partículas que presente cualidades superiores en lo que concierne a la magnetización residual, la fuerza coercitiva y el producto de la energía, siendo este óxido de hierro magnético relativamente uniforme en lo que concierne a las propiedades magnéticas
15 anteriores. Es evidente que es deseable conseguir algunas de estas características y el interés de otras características resaltarán de la descripción que sigue. Por ejemplo, la materia constituida por el óxido de hierro magnético según la
20 invención da una cinta magnética registradora que presenta una buena proporción de las señales a los ruidos, un rendimiento elevado en señales y una buena sensibilidad a la frecuencia.

25 En el registro magnético en particular, no es difícil establecer una instalación electrónica que haga resaltar la calidad del órgano registrador de manera que en una amplia medida, la calidad de conjunto de la emisión depende del órgano registrador. Sin embargo, desde el punto de vista del establecimiento de un amplificador, es de desear que las señales y los ruidos estén a niveles absolutos
30 relativamente elevados.

249978



Una propiedad importante exigida a un sistema regis-
trador bien establecido es que la gama de las frecuencias que
se pueden recibir y reproducir sea suficientemente extensa
para dar un equilibrio audible agradable entre las altas y las
bajas frecuencias que se desea reproducir. Se piensa en ge-
neral que un equilibrio agradable entre las altas y las bajas
frecuencias se obtiene cuando la gama de sensibilidad se ex-
tiende hasta un punto en que el producto de las frecuencias
límites iguala 400.000. Así, una gama de 50 a 8.000 ciclos
es agradable al oído. Las frecuencias para las cuales funcionan
un órgano y un sistema registradores magnéticos son en gene-
ral considerables como dadas por una curva que da el gasto
en decibelios para diferentes valores recibidos, todos de idé-
nticos niveles, pero de frecuencia variable. El límite superior
de frecuencia de un órgano registrador está determinado por
la velocidad de la cinta, que lleva el medio magnético,
en la cabeza de registro o de emisión y es más elevada para
velocidades mayores. Cuando más lentamente se desplaza el ór-
gano por delante de las cabezas de registro o de emisión,
mayor es la economía de materia registradora, pero en gene-
ral, esta economía se consigue a expensas de una pérdida en la
salida a frecuencia elevada.

Para una velocidad dada, los límites de sensibilidad
a las frecuencias pueden ser determinados por las propiedades
magnéticas de las partículas de óxido de hierro utilizadas en
la banda o la hoja. En general, con óxido de hierro de fuerza
coercitiva más elevada, se puede obtener una sensibilidad a
las frecuencias elevadas para una velocidad de cinta dada o
se puede obtener una sensibilidad a las frecuencias dadas, a
menor velocidad y un tiempo de registro y de emisión más largo

249978



se obtiene con una longitud de cinta dada.

Expresándose de otro modo y desde el punto de vista de la salida de una señal más elevada, para una longitud de onda fija, la tensión de salida es directamente proporcional a la velocidad del órgano registrador en las cabezas de registro o de reproducción. En consecuencia, la presente invención tiene todavía por objeto realizar un órgano registrador magnético que tenga una buena sensibilidad a frecuencia elevada, a velocidades relativamente pequeñas.

Otra característica del óxido de hierro magnético según la invención es que se puede borrar fácil y completamente lo que está registrado sin utilizar cabeza de borrado hecha de materia de núcleo que tenga un valor de saturación excesivamente elevado. Esto es de importancia evidente puesto que al volver a utilizar la cinta para el registro del sonido, los fragmentos de un registro previo no deben perjudicar la claridad de los registros ulteriores. Se ha comprobado que la materia de núcleo de una cabeza de borrado debe tener de preferencia un valor de saturación más elevado que el valor de saturación del agente de registro. Así, para evitar tener que utilizar cabezas de borrado con materia de núcleo que tenga un valor de saturación muy elevado y para evitar producir en la cabeza de borrado temperaturas que podrían dañar la cinta, uno de los objetos de la presente invención es obtener un agente registrador que tenga una fuerza coercitiva relativamente elevada y sensiblemente uniforme y al mismo tiempo un valor de saturación intermedio.

La proporción de la señal al ruido es un criterio importante de la calidad del órgano registrador. Esta es una función del sistema reproductor completo, pero está casi siempre

249978



5
10
limitado por el rendimiento del órgano registrador y el nivel de los ruidos del sistema reproductor. Es la proporción de la señal máxima, que puede ser reproducida sin distorsión sería al ruido que está presente. Se expresa en decibelios y se denomina frecuentemente la " gama dinámica " del sistema mismo. Es evidente, por consiguiente, que un nivel absoluto elevado del ruido en el órgano registrador, de manera que lo coloque por encima del ruido de un amplificador normal, es de desear siempre que la proporción de la señal al ruido del órgano registrador sea elevada.

15
20
25
30
Dado que todos los sistemas de registro dan lugar a distorsión durante una sobrecarga, la intensidad más elevada de señal que puede ser registrada se ha de definir en términos de un cierto valor aceptable de la distorsión, o sea 2 ó 3%. El nivel de ruido de fondo que puede ser debido al raspado de la aguja sobre un disco registrador o la desmagnetización incompleta de partículas magnéticamente activas en un elemento registrador magnético antes del registro, ha de ser suficientemente pequeño de manera que no produzca un sonido desagradable a partir del registro. Como ya se ha dicho, la proporción de la tensión producida en un sistema registrador a la salida máxima de una señal no deformada, a la frecuencia de funcionamiento máxima, a la tensión producida por el ruido en el sistema, se denomina la proporción señal a ruido o la gama dinámica. Hay que señalar que, no solo es de desear tener una gran gama dinámica, sino incluso que es bueno que el valor absoluto de la tensión de salida máximo sea tan grande como sea posible. Esta propiedad es ventajosa con el fin de que el ruido producido por el agente registrador sea igual o superior al ruido producido por las resistencias o las lámparas de un amplificador razonablemente bien

249978



establecido. Si el nivel del ruido de un agente registrador es muy inferior al de un amplificador, se puede ver que resulta una pérdida en la gama dinámica.

En consecuencia, una característica importante de la invención es la obtención de un óxido de hierro ferromagnético utilizable como materia de revestimiento sobre órganos registradores magnéticos, que presenta en un grado más elevado que otros óxidos las propiedades deseables de nivel de señal elevado u una buena sensibilidad a alta frecuencia para velocidades relativamente pequeñas.

Otra característica de las partículas de óxido de hierro magnetizable y de las cintas o de las hojas recubiertas con estas partículas es que el nivel del ruido a las altas frecuencias es suficientemente bajo para permitir un gran refuerzo durante emisión reduciendo así el problema de "igualación" o de obtención de la sensibilidad a la frecuencia deseada en los aparatos de registro y de reproducción.

La teoría de las fuerzas de desmagnetización enseña que para mantener un flujo remanente en imanes muy cortos, es necesario hacer los imanes de materias que tengan una fuerza coercitiva relativamente elevada. Las altas frecuencias en los registros magnéticos corresponden a pequeñas longitudes de onda o corresponden a zonas de magnetización cortas. Cuando mayor es la fuerza coercitiva del óxido de que está hecho un órgano registrador, mayor es la inducción remanente y por consiguiente mayor es el rendimiento en señales del órgano para pequeñas longitudes de onda, es decir, de las frecuencias elevadas. Es evidente por consiguiente, siendo iguales los otros factores, que un óxido de fuerza coercitiva relativamente elevada es interesante desde el punto de vista

249978



28

de la economía. Se piensa que una fuerza coercitiva uniforme de las partículas magnéticas que forman el órgano registrador ha de considerarse igualmente como de una importancia considerable para obtener una gama lineal elevada de salida de la señal.

Otras particularidades y ventajas de la invención resaltarán de la descripción que seguirá hecha con referencia a los dibujos anejos, en los cuales:

La fig. 1 representa una curva de la sensibilidad a las frecuencias para velocidades diferentes de la cinta registradora según la invención, recubierta con óxido de fuerza coercitiva elevada, de registro con corriente constante estando regulada la corriente de polarización para una señal máxima y una distorsión de 1 % del tercer armónico a 400 ciclos.

La fig. 2 representa las curvas de sensibilidad a las frecuencias a velocidades variables de una cinta registradora modificada según la invención, recubierta con óxido de fuerza coercitiva menor, con registro de corriente constante y una corriente de polarización regulada para una señal máxima y distorsión de 1 % del tercer armónico a 400 ciclos.

La fig. 3 representa el bucle de histéresis principal a 60 ciclos de la cinta registradora magnética recubierta con óxido de fuerza coercitiva elevada de la fig. 1.

La fig. 4 representa el bucle de histéresis principal a 60 ciclos de la cinta registradora modificada recubierta con óxido de fuerza coercitiva menor de la fig. 2.

La fig. 5 es una curva característica de transferencia de una cinta registradora de 6,3 mm. recubierta con el óxido de fuerza coercitiva elevada, mencionado respecto a las figuras 1 y 3.

249978

28 NOV.



La fig. 6 es la curva característica de transferencia de una cinta registradora de 6.3 mm, recubierta con el óxido de fuerza coercitiva menor, mencionado respecto de las figuras 2 y 4.

5 La fig. 7 representa curvas que muestran la relación entre la duración de reducción y el valor de reducción calculado en tanto por ciento de FeO , para gases reductores tales como el hidrógeno, el hidrógeno más 3 % de oxígeno y un gas de alumbrado que contenga aproximadamente 7 % de óxido de carbono, 38 % de hidrógeno, 38 % de metano y 2,7 % de oxígeno más
10 anhídrido carbónico, cuerpos iluminantes y nitrógeno; todas las reducciones han sido efectuadas sobre el óxido amarillo ferrita y a temperaturas de 350 grados.

La fig. 8 representa curvas suplementarias obtenidas utilizando el mismo óxido de hierro, los mismos gases reductores y las mismas condiciones de temperatura que en la fig. 7 y muestra la relación entre el tiempo de la duración de la reducción y la fuerza coercitiva de los óxidos reducidos.
15

La práctica de la industria indica que no es posible tener una preigualación más que de 15 decibelios a 7.000 ciclos ó más. Con referencia a la fig. 1, es evidente que con una compensación sencilla, es posible con la cinta registradora según la invención recubierta con óxido de fuerza coercitiva elevada, preferible para efectuar registros privados, obtener una curva de sensibilidad a las frecuencias planas de 50 a 8000 ciclos,
20 incluso a una velocidad de cinta relativamente lenta de 19 cm. por segundo.
25

Con referencia las figuras 3 y 4 que representan los bucles de histeresis principales para los óxidos según la invención, se ha trazado la curva del campo magnetizante en
30 oersteds en función del flujo intrínseco desarrollado por

249978



este campo en una cinta de 6,3 mm. de anchura. Por flujo intrínseco, ha de entenderse el número de líneas del flujo desarrolladas en la cinta además del campo aplicado.

Es evidente, según el bucle de la fig. 3, que las cintas registradoras recubiertas con partículas de óxido de hierro magnético según la invención presentan una fuerza coercitiva H_c de cerca de 325 Oersteds y un valor de remanencia B_r de aproximadamente 600 gauss suponiendo un grosor de materia activa de 0,018 mm. La fuerza coercitiva de la materia de óxido de hierro magnético según la invención puede variar de 290 a 360 Oersteds. La fuerza coercitiva es una medida de la actividad del agente registrador para permanecer en su estado de magnetización bajo la influencia de campos de desmagnetización y es una medida del rendimiento a poca longitud de onda de una cinta. El agente de óxido de hierro según la invención produce una buena sensibilidad a las frecuencias elevadas de 7.500 a 8.000 ciclos por segundo, a una velocidad de emisión de 19 cm. por segundo. Como se ha dicho más arriba, es difícil borrar una materia que tenga una fuerza coercitiva demasiado elevada. Con referencia al bucle de la fig. 3, el campo de saturación representado por la curva de histéresis es de aproximadamente 10.000 oersteds. El valor del campo de saturación sirve para determinar el campo de borrado necesario para suprimir una señal sobre la cinta. Es evidente por consiguiente, que la forma de la curva de la histéresis es tal, que el valor de saturación es relativamente pequeño con relación a la fuerza coercitiva relativamente elevada de la cinta y, por consiguiente, no es difícil efectuar un borrado sobre ésta. La curva de histéresis de la cinta representada en la fig. 4 tiene un valor de saturación menor que la cinta representada en la fig. 3.

249978



5 El valor de remanencia de la cinta recubierta puede variar de 350 a 750 Gauss. Se ha comprobado que una materia que tenga una remanencia demasiado pequeña presenta una proporción señal a ruido que no es satisfactoria. Igualmente, una materia de poca remanencia no tiene una sensibilidad conveniente a las bajas frecuencias, dado que la remanencia manda la salida de la señal a las bajas frecuencias. La remanencia que se dese tener en el órgano registrador está igualmente mandada por factores tales como la velocidad de emisión de la cinta y la anchura de ranura de la cabeza registradora. Se sabe que si se dobla la característica de remanencia, la salida de baja frecuencia es doble igualmente. Se ha dicho que para una buena sensibilidad a las altas frecuencias, la proporción de la fuerza coercitiva a la remanencia se ha de mantener entre ciertos límites, por ejemplo entre 0,1 y 1,0.

10 Se ha comprobado que una materia de registro magnético que tenga las propiedades magnéticas interesantes anteriores (tales como se representan en las figuras 1,3 y 5, cuando se aplica sobre una cinta de 6,3 mm. de anchura) se puede obtener reduciendo partículas de óxido de hierro acicular en condiciones regulares, tales como las indicadas más arriba. En general, las partículas de óxido de hierro acicular producen, después de la reducción, una materia magnética que tiene una fuerza coercitiva más elevada que las partículas no aciculares.

20 Se piensa que la utilización de las partículas aciculares o en forma de aguja como componentes magnéticos de un órgano registrador es muy interesante a causa de que, en virtud de sus formas, las fuerzas desmagnetizadoras han de ser

249978



pequeñas en dirección al eje grande del cristal y, por consi-
guiente, que las partículas han de presentar, para esta dire-
cción, una fuerte tendencia a conservar la inducción residual
o deben presentar una fuerza de coerción mayor que partículas
de iguales dimensiones en todos los sentidos o más regulares,
tales como esferas o cubos. Es difícil probar que esta teoría
justifique el valor superior del óxido según la invención y se
puede hacer que las transiciones particulares a la estructura
del cristal que acompañan la formación del óxido constituyen,
a consecuencia de la introducción de tensiones, la razón por la
cual las partículas aciculares presentan propiedades magnéticas
notables cuando se tratan según la invención. No es menos cierto
que la acicular de Fe_3O_4 , preparada conforme al procedimiento
indicado aquí, se distingue desde el punto de vista de su fuer-
za coercitiva entre los diferentes tipos de magnetitas naturales
o artificiales.

Sometiendo las partículas de óxido de hierro acicu-
lares a la acción de un agente reductor tal como el óxido de
carbono o el hidrógeno o mezclas de estos, a temperaturas ele-
vadas, se obtiene un óxido de hierro magnético que tenga una
fuerza coercitiva comprendida entre 290 y 360 oersteds. Se
enfria y se estabiliza el óxido de hierro reducido antes de re-
tirarlo del recipiente de caldeo. Se han conseguido resultados
satisfactorios efectuando la reducción a temperaturas compren-
didas entre 300 y 365 grados. En general, la utilización de tem-
peraturas de reducción más bajas, entre ciertos límites, además
de que son más económicas, producen un óxido que tiene mejores
propiedades magnéticas. A temperaturas superiores a 365 grados,
la fuerza coercitiva del óxido de hierro reducido era inferior
a la fuerza coercitiva de materia tratada a temperaturas más

249978



más bajas. Es preferible reducir el óxido de hierro a temperaturas de 315 a 330 grados durante 45 a 50 minutos, según importancia y naturaleza del agente reductor, porque estas condiciones producen en el óxido de hierro la fuerza coercitiva máxima.

5 Como se ha dicho más arriba, el óxido de carbono o el hidrógeno o sus mezclas son los agentes reductores preferidos aunque se puedan utilizar otros agentes reductores. El propano y el metano no son tan satisfactorios para esto como el óxido de carbono o el hidrógeno, porque con estos gases la reducción es mucho más lenta. Puede servir como agente reductor gas de alumbrado ordinario que contenga cantidades adecuadas de óxido de carbono y de hidrógeno. Por ejemplo, se ha comprobado que un gas de alumbrado que contenga aproximadamente 7 % de óxido de carbono, 10 38 % de hidrógeno, 38 % de metano y 2,7 % de oxígeno con anhídrido carbónico, cuerpos iluminantes y nitrógeno, convenía perfectamente.

15 Se ha comprobado que la incorporación de pequeñas cantidades de oxígeno en el gas reductor, como en el ejemplo anterior de un gas de alumbrado, da resultados muy interesantes a causa de que esto impide sensiblemente la reducción del óxido de hierro más allá de 31 % de FeO. Se ha comprobado que añadiendo 20 de 2 a 8 % de oxígeno al gas reductor, el contenido en FeO del Fe_3O_4 permanece a un valor deseado comprendido entre aproximadamente 15 y 31 % de la materia magnética. (Un contenido en FeO de aproximadamente 15 a 31 % parece dar el valor máximo de la 25 fuerza coercitiva y de la remanencia). Los resultados obtenidos por la adición de pequeñas proporciones de oxígeno a un agente reductor que contiene hidrógeno se representan gráficamente en las figuras 7 y 8. Según la fig. 7, parece que la adición de pequeñas proporciones de oxígeno al agente reductor produce 30 un alto en el grado de reducción de las partículas de óxido de

249978



5
10
hierro, lo que permite conseguir que todas las partículas sean reducidas de modo sensiblemente igual. La fig. 8 muestra el efecto de meseta en la curva fuerza coercitiva en función del tiempo de reducción cuando se utilizan pequeños porcentajes de oxígeno en el gas reductor. Este efecto es muy interesante permitiendo obtener partículas de fuerza coercitiva uniforme, lo que habitualmente no se puede conseguir más que calentando las partículas de óxido de hierro durante tiempos relativamente largos, dado que algunas partículas son reducidas antes que otras y se ha comprobado que, sin la adición de oxígeno, la fuerza coercitiva disminuye después de periodos de reducción relativamente largos a temperaturas elevadas.

15
20
Desde el punto de vista de la obtención de lotes de óxido que tengan propiedades magnéticas muy sensiblemente idénticas, es muy interesante conseguir una meseta en la curva que representa en grado de reducción del óxido. Esta meseta hace que el problema que consiste en saber cuando se debe terminar la reducción, sea mucho menos crítico de lo que sería el caso si la operación fuera efectuada con un porcentaje de FeO que aumentara constantemente o un valor que disminuyera constantemente de la fuerza coercitiva.

25
Se ve por consiguiente que introduciendo pequeñas cantidades de oxígeno durante la reducción y formado la meseta a la vez en las curvas tiempo-tanto por ciento de FeO (fig. 7) y tiempo- H_c (fig. 8) no solo se aumenta la uniformidad de las propiedades magnéticas en cada lote, sino que incluso es más fácil regular la uniformidad de un lote a otro.

30
Se ha comprobado que la nieve carbónica es un buen agente de refrigeración y es muy satisfactoria para impedir la reoxidación indeseable del polvo magnético negro. Las partículas de

249978

28 N



5
10
óxido de hierro, después de haber sido reducidas al estado de óxido de hierro magnético negro (y después de haber detenido el caldeo) son en primer lugar parcialmente enfriadas haciendo pasar el gas reductor a través de la masa hasta que ésta esté sensiblemente a temperatura ambiente. Entonces se añade a la masa de óxido de hierro nieve carbónica u otro agente refrigerante inerte apropiado tal como CO^2 gaseoso frío o nitrógeno líquido, y se corta la llegada de gas reductor. No se deja llegar aire en tanto que el óxido de hierro no ha sido refrigerado a aproximadamente 0 grados. La materia es hecha así estable y permanece negra cuando se calienta a temperatura ambiente.

15
Se puede enfriar el óxido de hierro reducido y estabilizarlo sumergiéndolo en agua. Este procedimiento no es tan satisfactorio como la utilización de la nieve carbónica, dado que es necesario luego filtrar, secar y pulverizar de nuevo la materia.

20
25
30
La materia prima preferida es el óxido amarillo ferrita. Este es un monohidrato de óxido férrico alfa y tiene un aspecto cristalino acicular. Se obtiene industrialmente en cinco calidades que no difieren más que por la dimensión de las partículas y que van de 0,2 x 1 a 0,5 x 3,5 micras. Todas las calidades son monohidratos . La dimensión de partículas menor produce un agente de registro magnético que presenta el ruido menor y necesita un periodo de reducción más corto. Partículas que tienen aproximadamente de 1 a 2 micras de largo y aproximadamente 0,2 micras de grosor dan completa satisfacción. Igualmente se puede utilizar como materia prima obteniendo resultados satisfactorios, un pigmento de óxido de hierro rojo acicular.

Las propiedades magnéticas muy interesantes obtenidas

249978



por reducción del monohidrato de óxido férrico alfa en las condiciones anteriores, parece que se pueden explicar como resultado de cambios de cristalización interna en las partículas, que producen un efecto de estructura en enrejado bajo tensión.

5 Si se suprime la tensión en el óxido de hierro reducido por recocido o trabajo mecánico, se reduce la fuerza coercitiva de la materia. Por ejemplo, sometiendo el óxido de hierro reducido a una presión elevada o amasándolo en un amasador de caucho, se ha comprobado que se reduce la fuerza coercitiva de la materia. Se sabe que el óxido férrico alfa sufre un cambio de cristalización triple cuando es reducido según el procedimiento descrito aquí. Se piensa igualmente que el tamaño de la superficie de las partículas aumenta durante esta reducción.

10 La deshidratación del monohidrato de óxido férrico alfa lo convierte en óxido férrico alfa. La estructura cristalina del monohidrato de óxido férrico alfa es ortorrómbica y en la deshidratación se transforma en óxido férrico alfa que tiene una estructura cristalina en romboedro. Este cambio en la estructura cristalina se efectúa sin cambio aparente en la forma de conjunto o el comportamiento cristalino de las partículas. Cuando la reducción se efectúa hasta el punto final deseado, que da un contenido de FeO inferior a aproximadamente 31 %, lo que da un óxido magnético completamente negro, la estructura cristalina se ha hecho cúbica, siempre sin cambio aparente en la forma de conjunto o en el comportamiento cristalino de las partículas.

15 La reducción de las partículas de óxido de hierro se puede efectuar de manera cómoda en un horno giratorio calentado exteriormente, provisto de una entrada y de una salida para el gas, el aire y los productos gaseosos. El gas reductor pasa

249978



de preferencia al horno antes de que se calienten las partículas de monohidrato de óxido férrico alfa o de óxido de hierro rojo acicular, de manera que se expulsa el aire. El gas reductor es en general óxido de carbono, hidrógeno o mezclas de estos gases, por ejemplo el gas de alumbrado mencionado más arriba. Para obtener un agente de registro que tenga partículas de propiedades magnéticas sensiblemente uniformes, se añaden al gas reductor pequeñas proporciones de oxígeno, por ejemplo de 2 a 8 %.

Se hace pasar el gas reductor, por ejemplo gas de alumbrado que tenga la composición indicada, a una masa de óxido de hierro de 40 kg. a razón de 2,5 m³. por hora. Cuando la masa de óxido de hierro alcanza una temperatura de 220 grados, el agua que contiene es expulsada. Se calienta entonces la masa durante 30 minutos a 2 horas, según la cantidad y la naturaleza del gas reductor, a temperaturas de 315 a 330 grados. La temperatura puede ser de 300 a 365 grados. La reducción se termina cuando las partículas de óxido de hierro están completamente negras. Hay que tener cuidado de que la temperatura en el interior del horno no se aproxime a 1.000 grados porque la mezcla gaseosa puede ser explosiva a esta temperatura. Además, si se calientan las partículas de óxido de hierro muy por encima de 365 grados, no se obtiene la fuerza coercitiva deseada de 290 a 360 oersteds.

Si el polvo magnético negro es sometido a la acción de cantidades reguladas de aire mientras está todavía caliente, pasa a un color castaño rojizo y se oxida para dar el Fe²O³ gamma. Calentando a 450 grados, la materia se transforma en Fe²O³ alfa que no es fuertemente ferromagnético. A menos de estabilizar el óxido negro por un procedimiento que será des-

249978



crito más adelante, es pirofórico y cuando es puesto ulteriormente en recipientes, se convierte espontáneamente en FeO^3 alfa.

5 Se puede enfriar la materia antes de retirarla del horno sumergiéndola en agua fría. Este es un procedimiento de enfriamiento costoso puesto que implica el filtrado y el secado de las partículas de óxido de hierro magnético y la pulverización ulterior de la torta del filtro y, si se efectúa a temperaturas elevadas, esto puede provocar la oxidación
10 de la materia.

En consecuencia, es preferible enfriar la materia negra magnética añadiendo un agente de enfriamiento gaseoso inerte antes de retirar la materia del horno. Se enfría primero la materia a temperatura ambiente de aproximadamente 25
15 grados vertiendo agua fría sobre el exterior del horno, dejando pasar siempre el gas reductor a la masa de óxido de hierro. Se detiene entonces el paso del gas reductor y se pone en el horno nieve carbónica en cantidad suficiente para enfriar la masa a aproximadamente 10 grados. De esta manera,
20 la materia magnética negra es sobre-enfriada en una atmósfera inerte. Una vez que la masa está sensiblemente a 10 grados, se insufla en ella aire comprimido para estabilizar el óxido, al principio lentamente, durante 15 a 30 minutos. Se pueden utilizar otros procedimientos de refrigeración del
25 óxido reducido, por ejemplo se puede introducir en el horno un serpentín refrigerante una vez terminada la reducción, o bien se puede rodear el horno de hielo.

30 En los países fríos durante los meses de invierno, se puede a veces enfriar la materia magnética reducida a aproximadamente 10 grados sin adicción de nieve carbónica, vertien-

249978



do a agua fría de los conductos de la ciudad sobre el exterior del horno.

Las partículas de óxido de hierro negro magnético, obtenidas según el procedimiento anterior, producen un registrador muy satisfactorio cuando se recubre con él una materia en hoja o cuando se impregna ésta con aquél. Cuando se utilizan para registros privados a velocidades de registros o reproducción de aproximadamente 19 cm. por segundo, la cinta registradora magnética tiene una selectividad satisfactoria a frecuencia elevada con poco ruido y una buena proporción de la señal al ruido. Se puede hacer la cinta extendiendo las partículas de óxido de hierro negro sobre una superficie de una hoja de papel, por ejemplo papel de seda Troya, papel Kraft delgado o sobre una superficie de una película tal como acetato de celulosa, "celofan", "nylon", etc. El ligante que sirve para fijar las partículas de óxido de hierro sobre la hoja puede ser una laca tal como nitrato de celulosa, con o sin pequeñas cantidades de un plastificante tal como aceite de ricino, fosfato trifenílico, fosfato tricresílico o materias resinosas tales como acetato polivinílico o cloruro vinílico. Se mezclan intimamente las partículas magnéticas o se dispersan en el ligante, por ejemplo a razón de dos partes de materia magnética por una parte de ligante. La mezcla del ligante y de óxido de hierro magnético se extiende en capa delgada sobre una superficie de la hoja de manera que dé una superficie recubierta que tenga aproximadamente de 0,05 a 0,1 mm. de grosor. Así, se puede aplicar la mezcla de ligante y de partículas magnéticas en forma de una película de revestimiento a razón de aproximadamente 0,5g. por 155 cm².

La cinta obtenida aplicando el óxido de hierro negro

249978

28



descrito más arriba sobre un soporte de papel o película es particularmente satisfactoria para el funcionamiento a velocidades relativamente pequeñas utilizadas para las máquinas de registro y de emisión privadas a causa de que es sensible a las altas frecuencias, además de las otras cualidades mencionadas más arriba, para pequeñas velocidades. Para el registro y la reproducción en máquinas comerciales, tales como las que se utilizan para la radiodifusión, en las cuales se prevén velocidades de cinta relativamente grandes de 38 a 75 cm. por segundo, es preferible utilizar una cinta recubierta de Fe^{2O_3} gamma rojo. El óxido de hierro rojo se puede obtener oxidando las partículas de óxido de hierro negro obtenidas de la manera indicada más arriba. Se puede obtener este producto enfriando las partículas amarillas ferritas reducidas, mientras están en el horno, a aproximadamente 200 grados, después de lo cual se hace pasar a la masa una corriente de aire. Se mantiene parcialmente la temperatura de las partículas a aproximadamente 200 grados gracias al calor de la oxidación. Si la temperatura sube por encima de aproximadamente 200 grados, se reduce la velocidad de la corriente de aire. La oxidación se termina cuando las partículas tienen un calor amarillo rojizo. Las partículas son negras antes de que la oxidación comience y, en un primer cambio, toman un tinte rojizo sucio y finalmente un color amarillo rojizo. En este momento, se detiene el paso del aire. Se enfrían luego las partículas a temperatura ambiente, por ejemplo vertiendo agua fría sobre el exterior del horno, y entonces son estables. Una cinta recubierta de Fe^{2O_3} gamma rojo, obtenida de la manera señalada, presenta las propiedades magnéticas indicadas en las curvas de las figuras 2, 4 y 6. Por ejemplo, tiene una fuerza coercitiva y un valor de saturación

249978

28



menores que los de una cinta hecha con partículas de óxido de hierro negro. Como se indica en la fig. 4, su fuerza coercitiva es de aproximadamente 240 oersteds y la fuerza coercitiva puede variar de aproximadamente 220 a 290 oersteds. El valor de remanencia de una cinta de 6 mm de anchura, recubierta de óxido férrico gamma según la invención está comprendido aproximadamente entre 350 y 750 gauss según las proporciones de óxido al ligante en la capa de partículas magnéticas. Partículas de óxido de hierro magnético fabricadas como se indica más arriba, cuando se aplican sobre un soporte de papel o película tienen una sensibilidad satisfactoria a las altas frecuencias de 10.000 a 15.000 ciclos, a grandes velocidades de registro y de reproducción utilizadas en las instalaciones comerciales. Se puede aplicar el óxido rojo sobre soportes de papel o de película, con ligantes, de la manera descrita más arriba respecto a las partículas de óxido de hierro negro.

Como se ha dicho más arriba, las partículas de óxido de hierro negro y de óxido de hierro rojo fabricados según la invención dan completa satisfacción, como se ha comprobado, para servir en el registro de impulsos cuando se aplican sobre los cilindros generalmente utilizados.

La presente invención tiene también por objeto un soporte de registro magnético de sonido o de vibraciones, constituido por una banda o una hoja revestida o recubierta con un material magnético o que lo contiene de cualquier otra manera. Estos soportes de registro son particularmente susceptibles de ser aplicados a dispositivos de registro y de reproducción magnética en los cuales se realiza un registro sonoro por medio de la magnetización de partes suce-

249978

28



sivas de un órgano de registro móvil, en función de la modulación de señales de frecuencia audible.

Los términos "cinta magnética de registro sonoro" y "soporte magnético de registro sonoro" utilizados en esta parte de la presente descripción, designan las bandas, discos, cilindros u hojas revestidos o impregnados por la materia magnétizable perfeccionada así como las películas sonoras constituidas por una cinta de mateia magnética.

La presente invención se refiere en este aspecto a un procedimiento de preparación de una materia magnética susceptible de constituir la materia de registro sobre o en un soporte magnético para el sonido, procedimiento caracterizado por el hecho de que se somete el óxido férrico acicular a la acción de un gas reductor perteneciente al grupo constituido por el óxido de carbono, el hidrógeno o sus mezclas, a temperaturas de 300 a 450 grados C. durante un tiempo que puede llegar hasta 200 minutos, tratamiento seguido del enfriamiento del óxido de hierro así reducido a temperaturas inferiores a las temperaturas ambientes y en ausencia de agentes oxidantes.

La puesta en práctica del procedimiento conforme a la presente invención permite obtener un medio o un producto magnético constituido por partículas de óxido de hierro acicular reducido, que presentan una estabilidad magnética y que poseen una fuerza coercitiva del orden de 220 a 360 oerteds.

El óxido de hierro que forma la materia citada posee una red cristalina cúbica y propiedades magnéticas sensiblemente uniformes.

Se permite al gas reductor mezclado con una pequeña cantidad de óxígeno ejercer su acción a las temperaturas ele-

249978



vadas hasta que las partículas se hayan puesto negras.

Merced a este aspecto de la presente invención, se obtiene un óxido de hierro magnético en forma de partículas que poseen calidades superiores en lo que concierne a la magnetización remanente, la fuerza coercitiva y el "producto energético" (es decir, el valor máximo de la inducción magnética y la fuerza de desmagnetización), óxido que es relativamente uniforme en lo que concierne a las propiedades magnéticas anteriores. La utilización del óxido de hierro magnético perfeccionado permite realizar una cinta de registro magnético que posee una buena proporción de señal sobre ruido, un rendimiento sonoro elevado y, cuando es sometido a una compensación nominal, una curva de respuesta a la frecuencia aplanada.

No es demasiado difícil, en particular en el registro magnético, concebir dispositivos electrónicos que disfruten de las altas calidades del soporte de registro, de manera que las calidades de conjunto de la reproducción dependen en una amplia medida del soporte de registro utilizado. Sin embargo, es deseable desde el punto de vista de la concepción de un amplificador, que los niveles absolutos de la señal y del ruido sean relativamente elevados, como se explicará ahora en detalle.

Una de las propiedades importantes de un sistema de reproducción reside en el hecho de que la gama de frecuencias utilizables sea suficientemente extensa para acomodarse al oído. El término " gama de frecuencia utilizable" designa la gama de frecuencia en el interior de la cual se puede reproducir el sonido a partir del soporte cuando ha sido registrado sobre éste.

Se admite generalmente que la gama se debe extender hasta el punto en que el producto de las frecuencias límites alcanza aproximadamente 650.000. Así, una gama de 80 a 8.000 ciclos

249978

28 N



se acomoda al oído. La gama de frecuencias utilizable de un soporte y de un sistema de registro magnético es generalmente considerada en la forma de una curva que representa la " salida " en decibelios para " entrada " variadas todas al mismo nivel pero que tienen frecuencias variables. El límite superior de frecuencia de cualquier soporte de registro magnético está determinado por la velocidad de paso del soporte por delante de la cabeza de conversión y es más elevado para velocidades mayores. Cuanto más lentamente pasa el soporte por delante de las cabezas de registro o de reproducción, más materia de registro se economiza. Pero en general, se realiza esta economía a expensas de la alta frecuencia, es decir, que cuanto más lento es el desplazamiento del soporte, mas bajo es el límite superior de la gama de frecuencias utilizable.

Para una velocidad dada, se pueden determinar los límites de la frecuencia transmitida por las propiedades magnéticas de las partículas de óxido de hierro utilizadas para la confección de la banda, de la cinta o de la hoja. Se puede obtener en general con un óxido de hierro de fuerza coercitiva superior una transmisión de frecuencias más elevadas para una velocidad dada de la cinta u obtener la transmisión de una frecuencia dada para una velocidad menor y por consiguiente una duración más larga de registro y de reproducción para una longitud de banda determinada.

Expresado de otra forma, el voltaje de salida para una longitud de onda determinada, es directamente proporcional a la velocidad de paso del soporte de registro por delante de las cabezas de registro o de reproducción. Por consiguiente, la presente invención tiene igualmente por objeto la producción de un soporte de registro magnético susceptible de proporcionar una

buena respuesta a las frecuencias elevadas a velocidades relativamente pequeñas.

Otra particularidad del óxido de hierro magnético perfeccionado objeto de la invención es que la materia que ha sufrido el registro puede ser fácil y completamente borrada sin utilizar una cabeza de borrado que tenga un núcleo de saturación extremadamente elevada. Este hecho es de una importancia evidente dado que cuando se utiliza la banda para un nuevo registro, los residuos del registro precedente no deben comprometer la nitidez de los registros siguientes.

La solicitante ha descubierto que la materia que constituye el núcleo de una cabeza de borrado debe tener de preferencia un valor de saturación más elevado que el de la materia de registro. Conforme a la presente invención, se realiza con objeto de evitar la necesidad de utilizar cabezas de borrado que incluyan un núcleo que tenga un valor de saturación muy elevado y con el fin de evitar la producción de temperaturas en la cabeza de borrar que dañarían la banda, un medio de registro que posea una fuerza coercitiva relativamente elevada y sensiblemente uniforme y al mismo tiempo un valor de saturación medio.

La proporción de transmisión de los sonidos y de la de los ruidos constituye un criterio importante de la calidad del soporte del registro. Constituye una función del conjunto del sistema de reproducción pero se encontraba hasta ahora casi siempre limitada por el rendimiento del soporte de registro y por el nivel de los ruidos emitidos por el sistema de reproducción. Se expresa por la proporción de la señal máxima (que se puede reproducir sin distorsión importante) a los ruidos reproducidos al mismo tiempo. Se expresa en decibelios y se designa frecuentemente con el término "coeficiente dinámico" del sistema



de reproducción.

5 Dado que todos los sistemas de registro están sujetos a distorsión por sobrecarga, se debe definir la intensidad máxima de la señal que se puede registrar limitándose a un valor admisible de la distorsión, por ejemplo de dos atres por ciento de la distorsión del tercer armónico. El nivel del ruido de fondo que puede proceder del raspado de la aguja sobre un disco de registro o de una desmagnetización incompleta de las partículas magnéticas activas en un soporte de registro magnético antes del registro, debe ser suficientemente pequeño para no producir un sonido desagradable a partir del registro.

10 Como se dice más arriba, la proporción del voltaje desarrollado en un sistema de registro durante la emisión de la señal no deformada máxima a la frecuencia de respuesta máxima, al voltaje producido en el sistema por el ruido, se designa con el término (proporción señal sobre ruidos) o " coeficiente dinámico". Se ha de señalar que no es solo deseable disponer de un coeficiente dinámico elevado, sino que se debe buscar todavía un valor absoluto del voltaje máximo de salida tan elevado como sea posible.

20 Cuando el nivel de los ruidos en la banda es idéntico o superior al nivel de los ruidos del sistema de reproducción, se puede utilizar el valor entero de la proporción señal sobre ruido de la banda para el registro. Cuando se utiliza sin embargo una banda que tiene la misma proporción señal sobre ruido, pero un nivel de ruidos inferior al nivel de ruidos del dispositivo de reproducción, el nivel de las señales del sistema está limitado por la banda mientras que el nivel de ruidos está limitado por el amplificador de reproducción, lo que hace la proporción disponible señal sobre ruido menor que la de la



banda. Se ve que la reducción del coeficiente dinámico o de la proporción señal sobre ruido producida en tal banda y en tal máquina registradora es aproximadamente igual a la diferencia entre los ruidos de la máquina y los ruidos de la banda.

5 Es evidente por consiguiente, que es deseable obtener un nivel absoluto elevado de los ruidos sobre el elemento de registro para llevarlo a un nivel superior a los ruidos de un amplificador normal, a condición de que la proporción señal ruido del elemento de registro sea elevada.

10 Es más difícil y más oneroso construir amplificadores con nivel de ruido pequeño que construirlo con nivel de ruido elevado. Por consiguiente, es más económico construir un sistema de reproducción que utilice todas las ventajas de la banda cuando la señal y el ruido de la banda tienen niveles relativamente elevados que cuando se encuentran a niveles relativamente bajos.

15 Otra particularidad de las partículas de óxido de hierro magnetizables perfeccionadas y de las bandas u hojas recubiertas con estas partículas reside en el hecho de que el nivel de los ruidos para las altas frecuencias es suficientemente bajo para permitir una fuerte amplificación cuando [se reproduce el registro, o sea en la segunda pasada, lo que reduce el problema de la "compensación", es decir, de la obtención de una curva aplanada de respuesta a la frecuencia en los aparatos de reproducción.

25 La teoría de las fuerzas de desmagnetización muestra que para mantener un flujo remanente en imanes muy cortos, es necesario realizar imanes de materias que tengan una fuerza coercitiva relativamente elevada. Las altas frecuencias utilizadas en los registros magnéticos corresponden a longitudes de onda cortas o excitan zonas estrechas de magnetización. Cuando mayor

30

es la fuerza coercitiva de la materia que constituye el soporte de registro, mayor será la inducción remanente y por consiguiente, más fuerte la señal emitida por el soporte a las longitudes cortas de ondas, es decir, a las altas frecuencias. Es evidente por
5 consiguiente, en las mismas circunstancias por lo demás, que es deseable desde el punto de vista económico una materia que posea una fuerza coercitiva relativamente elevada.

Otros objetos y ventajas de la presente invención aparecerán en el curso de la descripción de la invención que si-
10 gue, estando representado un modo preferido de realización en el dibujo anejo, en el cual:

La fig. 9 representa curvas de respuesta a la frecuencia por velocidades variables de la banda de registro perfeccionada revestida con un óxido que tiene una fuerza coercitiva ele-
15 vada para corrientes de registro constantes, estando regulada la corriente de polarización por una señal máxima y recayendo una distorsión de 1 % sobre el tercer armónico a 400 ciclos; la fig. 10 representa curvas de respuesta a la frecuencia para velocidades variables de una banda de registro modificada conforme a la
20 invención recubierta de un óxido que tiene una fuerza coercitiva menor para una corriente constante de registro y una corriente de polarización regulada para la señal máxima y una distorsión de 1 % que recae sobre el tercer armónico a 400 ciclos.

En las figuras 9 y 10 se ha llevado a las abscisas la
25 frecuencia en ciclos por segundo y a las ordenadas la señal de salida (respuesta) en decibelios (estando tomado arbitrariamente el nivel 0). La curva I corresponde a una velocidad de avance del soporte de 76 cm/seg., la curva II a una velocidad de 45,7 cm/seg. y la curva III a una velocidad de 19 cm/seg.;
30 la fig. 11 representa la curva de histéresis principal a 60 ci-



5 clos para una banda de registro magnética recubierta de un óxido que tiene una fuerza coercitiva elevada, como se representa en la fig. 9; la fig. 12 representa la curva de la histéresis a 60 ciclos para una banda de registro magnético recubierta de un óxido que tiene una fuerza coercitiva inferior, como se representa en la fig. 10.

10 En las figuras 11 y 12 se ha llevado a las abscisas el campo magnetizable en oersteds y a las ordenadas el flujo en maxwells por 6,3 mm. de banda; la fig. 13 es una curva característica de transmisión de una banda de registro que tiene una altura de 6,3 mm. y que está recubierta con un óxido de fuerza coercitiva elevada, mencionado con referencia a las figuras 9 y 10; la fig. 14 es una curva característica de transmisión de una banda de registro que tiene una anchura de 6,3 mm y que está recubierta con un óxido de fuerza coercitiva inferior, como se representa en las figuras 10 y 12.

15 En las figuras 13 y 14 se ha llevado a las abscisas el campo magnetizante máximo en oersteds y a las ordenadas el flujo remanente en maxwells por 6,3 mm. de banda; la fig. 15 representa curvas que ilustran la relación entre el tiempo de reducción y los índices de reducción calculados el tanto por ciento de FeO para gases reductores tales como el hidrógeno, el hidrógeno que contiene 3 % de oxígeno y un gas de alumbrado que contiene aproximadamente 7 % de monóxido de carbono, 38 % de hidrógeno, 38 % de metano y 2,7 % de oxígeno además de gas carbónico, productos iluminantes y nitrógeno; todas las reducciones son efectuadas sobre óxido amarillo constituido por ferrita a temperaturas de 350 grados C. El porcentaje en Fe_2O_3 . Se representa por 0 % la ausencia de reducción y por 31 % la reducción completa de Fe_3O_4 .

20

25

30



En la fig. 15 se ha llevado a las abscisas el tiempo en minutos y a las ordenadas el valor reductor expresado en términos de porcentaje de FeO; la fig. 16 representa curvas suplementarias que corresponden a la utilización del mismo óxido, de los mismos gases reductores y de las mismas condiciones de temperaturas que las utilizadas en la fig. 15 e ilustran las relaciones que existen entre el tiempo de acción de la reducción y la fuerza coercitiva de los óxidos reducidos.

En la fig. 16 se ha llevado a las abscisas el tiempo en minutos y a las ordenadas la fuerza coercitiva (H_c).

La práctica muestra que la precompensación (es decir la compensación efectuada durante el proceso de registro) de 15 decibelios, solamente puede ser admitida a 7.000 ciclos o por encima. Con referencia a la fig. 9, se ve que la simple compensación permite, cuando se utiliza la banda de registro recubierta con el óxido de fuerza coercitiva elevada conforme a la invención, utilizada de preferencia en los registros privados, realizar una curva aplanada de respuesta a la frecuencia uniforme entre 80 y 8.000 ciclos, incluso a la velocidad relativamente pequeña de la banda de 19 cm. por segundo.

En las figuras 11 y 12 que representan las curvas de histéresis principales de los óxidos perfeccionados, se ha llevado a las abscisas el campo magnetización en oersteds y a las ordenadas el flujo intrínscico desarrollado por este campo en la banda que tiene 6,3 mm. de anchura. El término, flujo intrínscico designa el número de maxwells desarrollado en la banda por encima y además del flujo del campo que se aplica.

El trazado de la fig. 11 pone en evidencia que la banda de registro recubierta con partículas de óxido de hierro magnético perfeccionado posee una fuerza coercitiva (H_c) de cerca

de 325 oerteds y una inducción remanente (Br) de aproximadamente 600 gauss suponiendo un grosor de materia activa de 0,0018 cm. La fuerza coercitiva del óxido de hierro magnético perfeccionado puede variar entre 290 y 360 oerteds.

5 La fuerza coercitiva constituye una medida de la capacidad del medio de registro para retener su estado de magnetización bajo la influencia de los campos de autodesimantación. Se supone que para las grandes longitudes de onda estos campos de auto-

10 desimantación tienen poca influencia pero que la tienen cuando la longitud de onda disminuye. Por consiguiente la fuerza coercitiva constituye una medida del rendimiento para las ondas cortas de la banda. El medio que contienen el óxido de hierro perfeccionado tiene una alta frecuencia de respuesta de 7.500 a 8.000 ciclos por segundo para una velocidad de avance del

15 soporte de 19 cm. por segundo. Como se dice más arriba, un medio que tenga una fuerza coercitiva demasiado elevada es difícil de borrar.

Con referencia de nuevo a la curva de la fig. 11, el campo de saturación puesto en evidencia por la curva de histéresis es aproximadamente de 1.000 oerteds. La importancia del

20 campo de saturación es utilizada en la determinación del campo de borrado necesario para anular una señal sobre la banda. Es evidente, por consiguiente, que la forma de la curva de histéresis es tal que el valor de saturación es relativamente bajo con relación a la fuerza coercitiva relativamente elevada de la

25 banda, y por este motivo el borrado de la banda no presenta dificultad. La curva de histéresis de la banda recubierta con un óxido que tiene una pequeña fuerza coercitiva, tiene un valor de saturación inferior al de la banda recubierta con un óxido que tiene una fuerza coercitiva elevada, y la primera banda

30 se borra por consiguiente más fácilmente que la segunda.



La inducción remanente de la banda recubierta puede variar entre 350 y 750 gauss. Se ha comprobado que el medio que posee una facultad demasiado débil de retención presenta una proporción señal sobre ruido que no puede dar satisfacción. También, un medio de retención débil no presenta una respuesta conveniente a las bajas frecuencias, dado que la remanencia manda la salida de la señal a las bajas frecuencias. La remanencia deseada en el soporte de registro depende también de ciertos factores como la velocidad de avance de la banda y la anchura de la ranura de impresión en la cabeza de registro. Se sabe que cuando se dobla la remanencia, se dobla igualmente el rendimiento para las bajas frecuencias. Ya se ha dicho más arriba que para realizar una buena respuesta a las altas frecuencias se debe mantener la proporción de la fuerza coercitiva a la remanencia entre ciertos límites, como por ejemplo 0,1 y 1,0.

La solicitante ha descubierto que un medio de registro magnético que tiene las propiedades magnéticas deseables citadas (como se representa en las figuras 9, 11 y 13 cuando recubre una banda de 6,3 mm. de anchura) puede ser realizado por la reducción de partículas de óxido de hierro aciculares en condiciones bien reguladas como se describe más adelante. En general las partículas de óxido de hierro aciculares dan origen, después de la reducción a una materia magnética que tiene una fuerza coercitiva más elevada que las partículas no aciculares.

Se piensa que la utilización de partículas aciculares o aguzadas como componente magnético en un soporte de registro es altamente deseable, dado que gracias a su forma, las fuerzas desmagnetizadoras que se ejercen en dirección del eje longitudinal del cristal han de ser pequeñas y que por consiguiente las partículas deben mostrar en esta dirección una fuerte tendencia a retener la inducción residual o presentar una coercividad



mayor que partículas más recogidas o más redondeadas, tales como esferas o cubos. Es difícil probar que esta teoría explique el alto valor del óxido conforme a la invención y se puede probar que la transformación sola de la estructura cristalina que acompaña a la formación del óxido es, a causa de la reducción de tensión, la principal causa de que partículas aciculares presenten propiedades magnéticas muy especiales, cuando son tratadas conforme a la presente invención. Es sin embargo un hecho que la forma acicular del Fe_3O_4 preparado según el procedimiento de la invención, presenta una coercividad notablemente elevada comparada con las diferentes formas de magnetitas naturales o artificiales.

Quando se someten las partículas de óxido de hierro aciculares a la acción de un agente reductor tal como el óxido de carbono o el hidrógeno o sus mezclas, a temperaturas elevadas se obtiene un óxido de hierro magnético que tiene una fuerza coercitiva comprendida entre 290 y 360 oerteds. El óxido de hierro reducido es enfriado y estabilizado antes de ser retirado del recipiente de caldeo. Se obtienen resultados satisfactorios procediendo a la reducción a temperaturas comprendidas entre 300 y 450 grados C. aproximadamente. En general, la utilización de temperaturas inferiores de reducción dá origen entre ciertos límites a un óxido que tiene mejores propiedades magnéticas siendo a la vez más económico. A temperaturas superiores a 450 grados C. aproximadamente, la fuerza coercitiva del óxido de hierro reducido es menor que la de las materias tratadas a temperaturas inferiores.

Se reduce de preferencia en óxido de hierro a temperaturas comprendidas entre 315 y 380 grados C. durante 45 a 90 minutos, según la cantidad y la naturaleza del agente reductor,



dado que en estas condiciones se obtiene un óxido de hierro que tiene la fuerza coercitiva más elevada. Se disminuye el tiempo de reacción cuando se trabaja a temperaturas más elevadas.

Como se dice más arriba, el óxido de carbono o el hidrógeno, o sus mezclas constituyen los agentes reductores preferidos, aunque se puedan utilizar otros agentes reductores. El propano y el metano no son tan satisfactorios a este efecto como el óxido de carbono o el hidrógeno, dado que con estos gases la reducción es mucho más lenta. El gas de alumbrado ordinario que contiene cantidades apropiadas de óxido de carbono o de hidrógeno puede ser utilizado como agente reductor. Por ejemplo, se ha comprobado que un gas de alumbrado que contiene aproximadamente 7 % de óxido de carbono, 38 % de hidrógeno, 38 % de metano y 2,7 % de oxígeno, con un poco de gas carbónico, de productos iluminantes y de nitrógeno, es muy apropiado a este efecto.

La solicitante ha descubierto que la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en el gas reductor, como por ejemplo en el gas de alumbrado citado, da resultados muy favorables a causa de que la reducción del óxido de hierro más allá de 31 % de FeO se evita sensiblemente. Se ha descubierto que mezclando de 2 a 8 % de oxígeno con el gas reductor, el contenido en FeO del Fe_3O_4 se mantiene a aproximadamente 25 a 31% en la materia magnética (un contenido en FeO aproximado de 25 a 31 % corresponde a los valores máximos de la fuerza coercitiva y de la remanente).

Los resultados obtenidos añadiendo pequeños porcentajes de oxígeno a un agente reductor que contiene hidrógeno, se representan gráficamente en las figuras 15 y 16. Se ve en la fig. 15 que la adicción de pequeños porcentajes de oxígeno al agente reductor produce una meseta en el grado de reducción



de las partículas de óxido de hierro, lo que permite a todas las partículas sufrir una reducción sensiblemente igual. En la fig. 16 se ve la meseta de la curva de reducción en función de la fuerza coercitiva y del tiempo cuando se mezclan pequeños porcentajes de oxígeno con el gas reductor. Este efecto es muy deseable cuando se quieren obtener partículas de fuerza coercitiva uniformes, que no se pueden obtener por lo general únicamente calentando partículas de óxido de hierro durante periodos relativamente largos, dado que algunas de estas partículas son reducidas antes que las otras, y se comprueba que sin la adición de oxígeno, la fuerza coercitiva disminuye cuando se prolonga durante periodos relativamente largos la reducción a temperaturas elevadas.

La meseta de la curva que representa el grado de reducción del óxido es igualmente muy favorable en lo que concierne a la producción por operaciones sucesivas de un óxido que tiene propiedades magnéticas exactamente idénticas. Esta meseta hace la elección del punto en el cual se debe interrumpir la reducción mucho menos crítica que cuando se ejecuta la operación con un porcentaje constatemente creciente de FeO o con un valor constantemente decreciente de la coercividad.

Parece por consiguiente que la introducción de pequeñas cantidades de oxígeno durante la reacción y la formación de una meseta en las curvas tiempos-tanto por ciento de FeO (fig.15) y tiempos- H_c (fig.16) no significa, no solo la uniformidad acrecentada de las propiedades magnéticas para cada operación, sino también la uniformidad más fácil de controlar entre las diferentes operaciones análogas.

Se ha comprobado que la nieve carbónica es un buen agente de refrigeración y dá completa satisfacción para prevenir

la reoxidación indeseable del óxido negro magnético en polvo.

5 Las partículas de óxido de hierro, después de su reducción en óxido de hierro magnético negro (y después de la detención del caldeo) son en primer lugar enfriadas parcialmente por un paso del gas reductor a través de la masa hasta que ésta se encuentra aproximadamente a la temperatura ambiente. Se incorpora entonces nieve carbónica u otros agentes de refrigeración tales como gas carbónico frío o nitrógeno líquido a la masa de óxido de hierro y se detiene la introducción de gas reductor. No se expone el óxido de hierro al aire más que cuando ha sido refrigerado a aproximadamente de 0 a 10 grados C. Este enfriamiento estabiliza la materia y permanece negra cuando recupera la temperatura ambiente.

15 Se puede enfriar y estabilizar el óxido de hierro reducido remojándolo en agua. Este procedimiento no es tan satisfactorio como la utilización de la nieve carbónica, dado que la materia ha de ser entonces filtrada, secada y pulverizada de nuevo.

20 La materia prima preferida es el óxido férrico amarillo; está constituido por monohidrato del óxido férrico alfa y posee una estructura cristalina acicular. Se produce industrialmente en cinco calidades que no difieren más que por la dimensión de las partículas, dimensión que corresponde a 0,2 x 1 hasta 0,5 x 3,5 micras. Todas las calidades son en forma de monohidrato. Las partículas más finas producen un registro magnético que tiene ruidos menores y requieren un tiempo de reducción más breve. Se ha comprobado que son muy apropiadas partículas de dimensión media, de longitud aproximada de 1 a 2 micras y de grosor aproximado de 0,2 micras.

30 Se pueden utilizar igualmente pigmentos de óxido de



hierro rojo acicular como materia prima, consiguiendo resultados satisfactorios.

Las propiedades magnéticas altamente deseables obtenidas por reducción del monohidrato de óxido férrico alfa en las condiciones anteriores, se pueden explicar fácilmente como resultados de cambios internos en la estructura cristalina de las partículas que producen una red sobretensada. Si se suprime la tensión en el óxido reducido por el recocido o por el trabajo mecánico, la fuerza coercitiva de la materia disminuye.

Cuando se somete por ejemplo el óxido de hierro reducido a presión elevada o cuando se tritura en un amasador de caucho, se comprueba que la fuerza coercitiva del producto disminuye. Se sabe que el monohidrato de óxido férrico alfa sufre un triple cambio cristalino cuando se reduce por medio del procedimiento anterior. Se piensa igualmente que la superficie externa de las partículas aumenta durante la reducción. El monohidrato del óxido férrico alfa es convertido por deshidratación en óxido férrico alfa. La red cristalina de óxido férrico monohidratado alfa es ortorrómbica, estructura que se transforma por deshidratación en óxido férrico alfa que tiene una estructura cristalina romboédrica. Esta modificación en la estructura de los cristales se produce sin cambio aparente de la forma general o de la naturaleza cristalina de las partículas. Cuando se lleva la reducción hasta el punto final deseado correspondiente a un contenido en FeO ligeramente inferior a 31 %, se obtiene un óxido magnético completamente negro cuya estructura cristalina se ha hecho cúbica sin cambio aparente de la forma general o de la naturaleza cristalina de las partículas.

Se procede ventajosamente a la reducción de las partículas de óxido de hierro en un horno rotativo calentado desde

el exterior, provisto de una admisión y de una salida para el gas, el aire y los productos gaseosos. El gas reductor es inyectado de preferencia a través del horno antes del calentamiento de las partículas del óxido férrico monohidratado alfa de óxido rojo de hierro acicular, con el fin de expulsar el aire. El gas reductor está constituido de preferencia por óxido de carbono, hidrógeno, o mezclas de estos gases, tales como por ejemplo el gas de alumbrado ya mencionado. Con el fin de realizar un medio de registro que contenga partículas que tengan propiedades magnéticas sensiblemente uniformes, se mezcla el gas de reducción con pequeñas proporciones de oxígeno, por ejemplo de 2 a 8 %.

El gas reductor tal como el gas de alumbrado de la composición mencionada más arriba, atraviesa la masa del óxido de hierro de un peso de 41 kg. con un gasto de 2,6 m³. por hora. Cuando la masa de óxido de hierro alcanza la temperatura de 220 grados C., ha perdido toda la humedad contenida. Se continúa el caldeo. Se mantiene la temperatura a 450 grados C. durante un tiempo que llega hasta 200 minutos y de preferencia entre 315 y 380 grados C. durante 45 y 90 minutos, según la cantidad y la naturaleza del gas de reducción utilizado. Se alcanza una fase satisfactoria de reducción cuando las partículas de óxido de hierro se han puesto negras. Se tiene cuidado de que la temperatura en el horno no se aproxime a 1.000 grados, dado que la mezcla gaseosa puede hacer explosión a esta temperatura. Además, cuando se calientan las partículas de óxido de hierro sensiblemente por encima de 450 grados C., la fuerza coercitiva buscada de 290 a 360 oersteds, no puede ser obtenida.

Cuando se expone el polvo magnético negro a cantidades medidas de aire mientras está todavía caliente, se oxida para



5 formar el Fe_2O_3 gamma y toma un color rojo castaño. Cuando se calienta por encima de aproximadamente 450 grados C. el Fe_2O_3 gamma se convierte en Fe_2O_3 alfa que no es muy ferromagnético. A menos que el óxido negro sea estabilizado por un procedimiento que se va a describir más adelante, tiene propiedades piróforas y cuando se almacena ulteriormente en recipientes no estancos al aire, se transforma espontáneamente en Fe_2O_3 gamma o alfa según la temperatura alcanzada.

10 Se puede enfriar el producto antes de retirarlo del horno remojándolo por medio de agua fría. Este procedimiento de refrigeración es dispendioso, dado que incluye la filtración y el secado de las partículas de óxido de hierro magnético y la trituración ulterior de la torta de filtro; además el secado (cuando se efectua a temperaturas elevadas) puede causar la oxidación de la materia.

15 Por consiguiente, se prefiere enfriarla materia magnética negra introduciendo un medio gaseoso inerte de refrigeración antes de que el producto sea retirado del horno. Se enfría en primer lugar la materia a temperaturas ambientes próximas a 25 grados C. rociando el exterior del horno con agua fría, continuando haciendo pasar el gas reductor a la masa de óxido de hierro. Se corta luego la corriente de gas reductor y se introduce nieve carbónica en el horno en cantidad suficiente para enfriar la masa a una temperatura comprendida entre 0 y 10 grados C. aproximadamente. De esta manera, el producto negro magnético es sobre-enfriado en el seno de una atmósfera inerte. Después de que la masa ha alcanzado una temperatura comprendida entre 0 y 10 grados aproximadamente, se insufla a través de ésta durante 15 a 30 minutos, al principio lentamente, aire comprimido para estabilizar el óxido

Se pueden utilizar otros procedimientos de refrigeración del óxido reducido. Se puede, por ejemplo, disponer un refrigerante en serpentín de refrigeración en el horno después de reducción completa, o se puede rodear el horno de hielo amontonado.

En los países fríos y durante los meses de invierno, se puede enfriar a veces la materia magnética a aproximadamente 10 grados C. sin tener necesidad de utilizar la nieve carbónica rociando simplemente el exterior del horno con agua fría de la red urbana.

Las partículas de óxido de hierro magnético negro obtenidas conforme a la presente invención, constituye un medio de registro muy satisfactorio cuando se recubre o impregna con ellas una materia enhojas. Cuando se utiliza para el registro doméstico a velocidades de registro y de reproducción de aproximadamente 19 cm. por segundo, la banda magnética de registro ofrece una respuesta satisfactoria a las altas frecuencias, ruidos débiles y una proporción favorable señal ruido.

Se puede realizar la banda disponiendo las partículas de óxido de hierro negro en forma de revestimiento sobre una de las superficies de una hoja de papel, tal como el papel conocido en los Estados Unidos con la designación comercial de " Troya Tissue ", papel Kraft delgado o sobre una de las superficies de una película tal como el acetato de celulosa, el " Celofan ", el " Nylon ", etc. El papel denominado Troya Tissue es un papel fabricado a partir de fibras purificadas de cáñamo, de Manila, fibras que tiene una longitud comprendida entre 6,3 y 12,6 mm. y que se encuentran en la mayor parte dispuestas en dirección longitudinal al rollo de papel.

El ligante que asegura la fijación de las partículas de óxido de hierro sobre la hoja puede estar constituido por lacas



como el nitrato de celulosa, que contienen o no un plastificante en proporciones menores, como el aceite de ricino, el trifenilfosfato o tricresilfosfato, o materias resinosas tales como el acetato de polvinilo o el cloruro de vinilo. Las partículas magnéticas son íntimamente mezcladas o dispensadas en el ligante, por ejemplo en proporciones de dos partes de materia magnética por una parte de ligante. La mezcla de ligante y de óxido de hierro magnético por una capa delgada es extendida sobre una de las superficies de la hoja para formar una hoja que lleva un revestimiento de aproximadamente 0,5 mm. a 0,1 mm. de grosor. Se puede aplicar así la mezcla de ligante y de partículas magnéticas en forma de una película cuyo peso es aproximadamente de 30 g. por metro cuadrado.

Una banda producida revistiendo un papel o una película por medio del óxido de hierro negro citado, dá satisfacción particularmente en la utilización de las velocidades relativamente pequeñas utilizadas en el registro y la reproducción doméstica, dado que produce a las velocidades pequeñas una respuesta satisfactoria a las altas frecuencias además de las otras cualidades mencionadas ya más arriba.

Para el registro y la reproducción sobre máquinas industriales tales como se utilizan por ejemplo en las emisiones de T.S.H. y que marchan a velocidades relativamente elevadas de aproximadamente 38 a 75 cm. por segundo, se prefiere utilizar una banda recubierta de óxido de hierro rojo Fe_2O_3 gamma.

Se puede producir el óxido de hierro rojo oxidando las partículas de óxido de hierro negro obtenidas conforme al procedimiento anterior. Este producto puede ser obtenido enfriando las partículas de ferrita amarilla reducidas cuando se en-

cuentran todavía en el horno a aproximadamente 200 grados C. y haciendo pasar luego una corriente de aire a través de la masa. Se mantiene la temperatura de las partículas por debajo de 400 grados C. A temperaturas de 450 grados C. y más, se forma óxido férrico alfa. La oxidación se termina cuando las partículas tienen un color amarillo rojizo. Las partículas son megras antes del comienzo de la oxidación y toman primero reflejo rojo pálido que lleva fianlmente a una coloración amarilla rojiza; en este momento se detiene la introducción de aire. Se enfrían luego las partículas a la temperatura ambiente, por ejemplo rociando el exterior del horno con agua fría y son entonces estables.

Una banda recubierta de Fe_2O_3 gamma rojo obtenida por medio del procedimiento anterior tiene las propiedades magnéticas representadas sobre las curvas de las figuras 10, 12 y 14 por ejemplo, posee una fuerza coercitiva y un coeficiente de saturación inferiores a los de una banda recubierta de partículas de óxido de hierro negro. Como se representa en la fig. 12 su fuerza coercitiva es aproximadamente de 240 oerteds y puede variar entre aproximadamente 220 y 290 oerteds. La inducción remanente de una banda que tiene 6,3 mm. de anchura recubierta de un óxido de hierro gamma perfeccionado conforme a la presente invenición, tiene un valor comprendido entre 350 y 750 gauss, según las proporciones de óxido de hierro con relación al ligante contenido en la capa de partículas magnéticas. Las partículas de óxido de hierro magnético producidas según el procedimiento anterior, extendidas sobre un papel o una película, poseen una buena respuesta a las altas frecuencias de 10.000 a 15.000 ciclos a las velocidades rápidas de registro y de reproducción empleadas en las instalaciones industriales. También se puede aplicar el óxido rojo sobre papel o sobre películas al mismo tiempo que los ligantes y según el procedimiento descrito más arriba, en mezcla con las partículas de óxido de hierro negro.

Como se dice más arriba, las partículas de óxido de hierro negro y las partículas de óxido de hierro rojo producidas conforme a la invención, son particularmente apropiadas para la utilización para registro de vibraciones cuando se aplican sobre los cilindros utilizados habitualmente.

N O T A

Los puntos de Invención propia, no nueva, pero no establecida, divulgada ni practicada en España que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ años son los siguientes:

1.^o.- Procedimiento de obtención de una materia magnética que sirve para hacer un elemento de una cinta magnética registradora del sonido, caracterizado porque se obtiene esta materia en forma de partículas sometiendo óxido de hierro amarillo ferrita acicular a la acción de un gas reductor que consiste en óxido de carbono, hidrógeno o mezclas de estos cuerpos, a temperaturas de 300 a 365 grados, durante 45 a 120 minutos, después de lo cual se refrigera este óxido de hierro reducido a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente normal en ausencia de agentes oxidantes, para obtener un óxido de hierro magnéticamente estable.

2.^o.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el gas reductor contiene de 2 a 8 por 100 de oxígeno.

3.^o.- Procedimiento según los puntos anteriores, caracterizado porque se refrigera la materia reducida a aproximadamente 200 grados en ausencia de agentes oxidantes, después de lo cual se hace pasar un agente oxidante a la materia manteniéndola

a temperaturas que no son sensiblemente superiores a 200 grados para dar el Fe_2O_3 gama rojo.

5
10
4º.- Procedimiento según los puntos anteriores, caracterizado porque para obtener una materia magnética que tiene una fuerza coercitiva de 290 a 360 oersted, se someten partículas de monohidrato de óxido férrico alfa a la acción de un gas reductor a temperaturas inferiores a 365 grados hasta que las partículas están negras y se añade un gas inerte en forma sólida de manera que se refrigeren y estabilicen las partículas de óxido de hierro reducido a una temperatura inferior a la temperatura ambiente en ausencia de un agente oxidante.

15
5º.- Procedimiento según los puntos anteriores, caracterizado porque las partículas de óxido de hierro magnético negro tienen aproximadamente de 1 a 2 micras de largo y 0,2 micras de grueso.

20
25
6º.- Procedimiento de producción de una materia magnética dividida en partículas susceptibles de formar una materia de registro sobre o en una banda de registro sonoro según los puntos 1 a 5, caracterizado porque se somete el óxido férrico acicular, a la acción de un gas reductor constituido por el óxido de carbono o el hidrógeno o sus mezclas, a temperaturas comprendidas entre 300 y 400 gradosC. durante un tiempo que llega hasta los 200 minutos, y se refrigera el óxido de hierro reducido por debajo de la temperatura ambiente en ausencia de agentes de oxidación.

249978



7º. - Procedimiento según el punto 6, caracterizado porque el gas reductor contiene óxido de carbono o hidrógeno, o sus mezclas, y de 2 a 8 % de oxígeno.

5 8º. - Procedimiento según los puntos 6 y 7, caracterizado porque se refrigera la materia reducida a 200 grados C. aproximadamente en ausencia de agentes de oxidación y se hace pasar luego un agente de oxidación a través de la materia, manteniéndolo a temperaturas superiores a 400 grados C. para dar origen al óxido de hierro rojo Fe_2O_3 gamma.

10 9º. - Procedimiento según los puntos 6 a 8, caracterizado porque se produce una materia magnética sometiendo el óxido férrico monohidrato alfa dividido en partículas a la acción de un gas reductor a temperaturas inferiores a 450 grados C. hasta que las partículas se ponen negras, y se añade un gas inerte en forma sólida para enfriar las partículas de óxido de hierro reducidas a una temperatura inferior a la temperatura ambiente, en ausencia de un agente de oxidación.

15 10º. - Procedimiento de obtención de una materia magnética.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 NOV. 1959

P. A.

Alberto de Izaburu
Por Poder

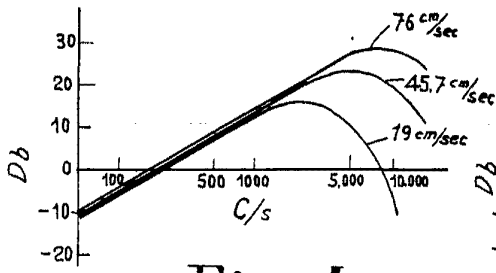


Fig: 1

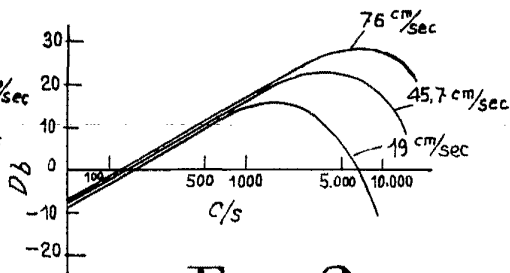


Fig: 2

249978

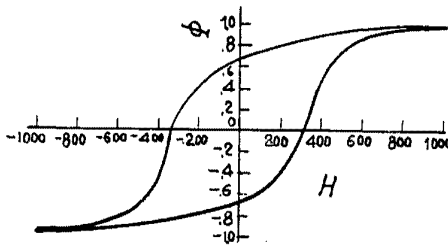


Fig: 3

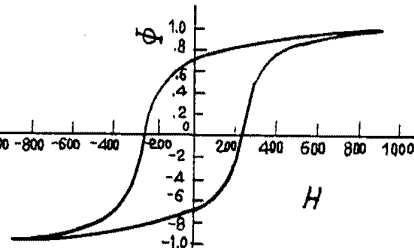


Fig: 4

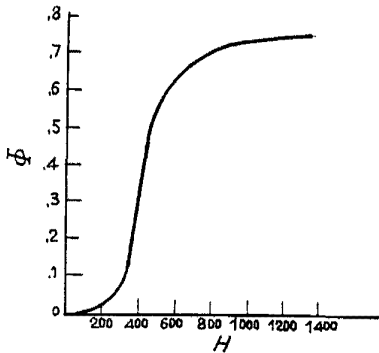


Fig: 5

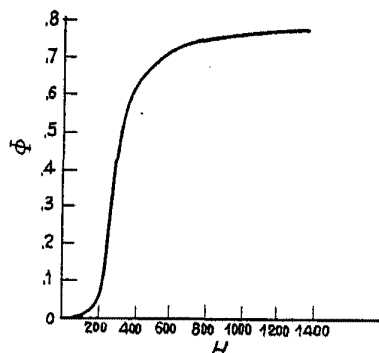


Fig: 6

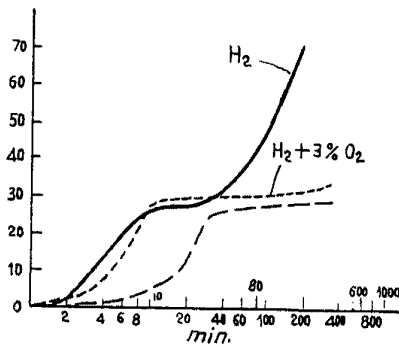


Fig: 7

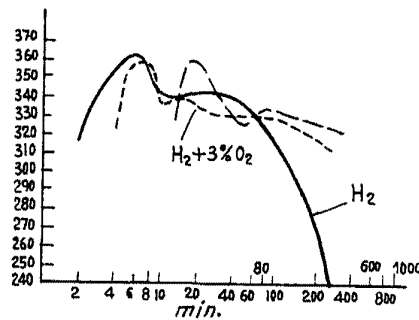


Fig: 8

Alberto de Elizaburu
 For Power

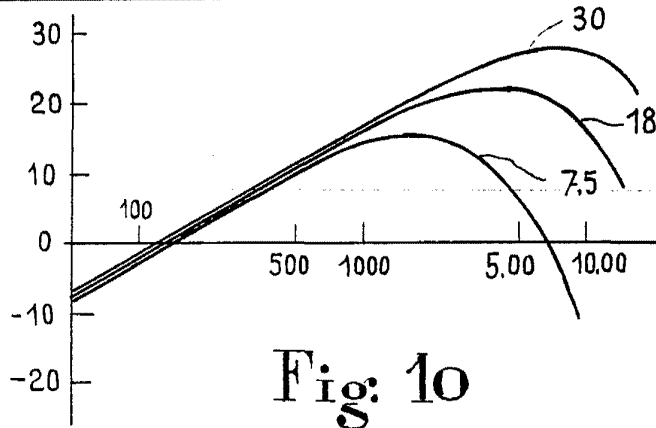


Fig: 10

2499 78

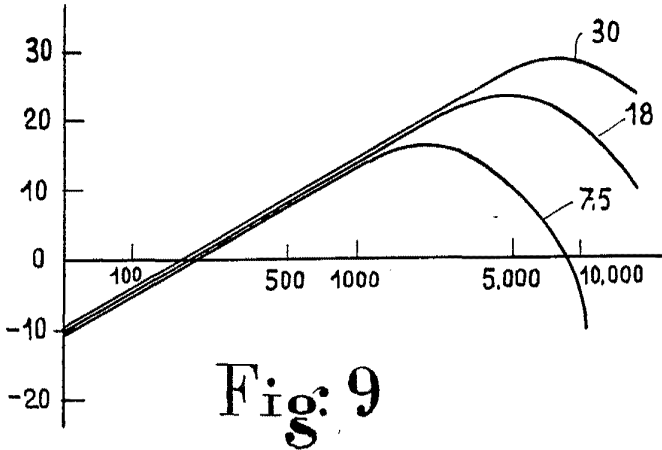


Fig: 9

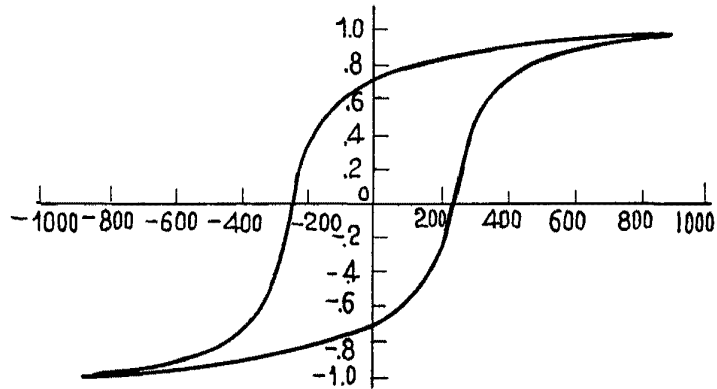


Fig: 12

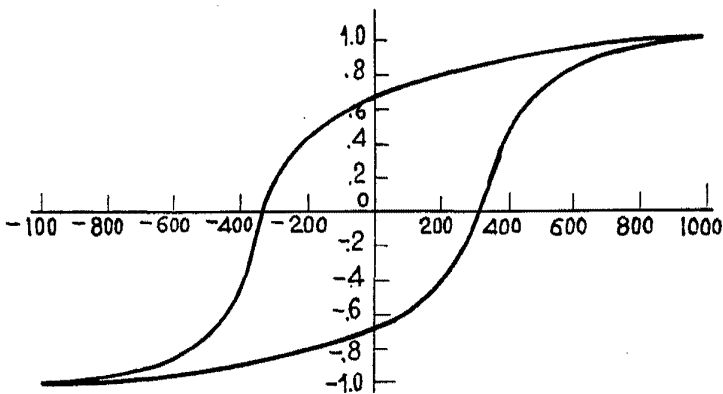


Fig: 11

Alberto de Siza
Por Poder

Alberto E. Elizalde
B.Sc. Ph.D.

Fig: 15

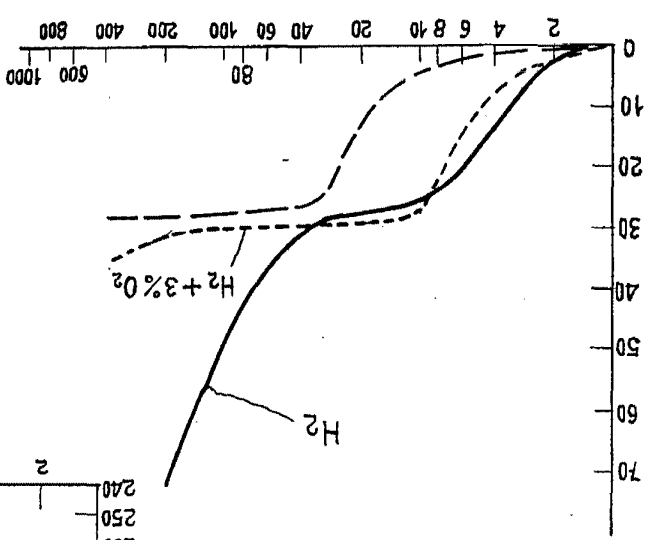


Fig: 16

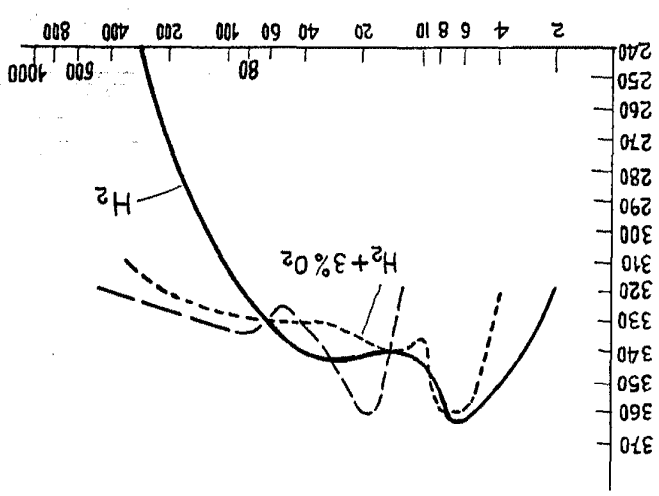


Fig: 13

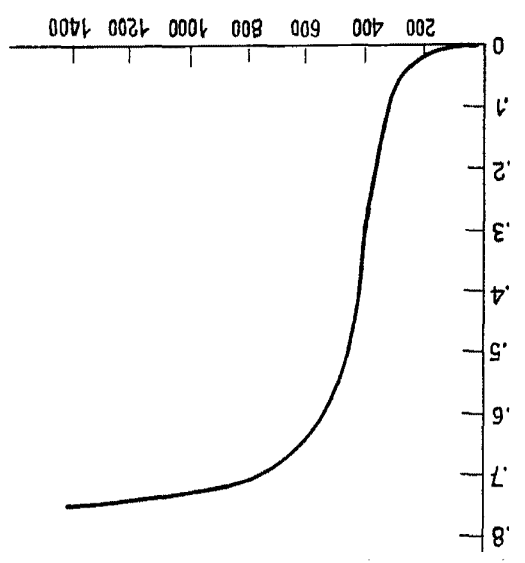
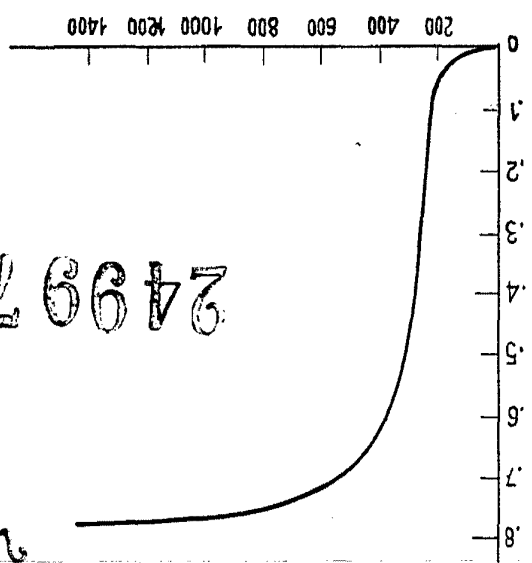


Fig: 14



249978



28 W