

3 02 913

P- 27.168

PH 18.551 Comb.

-7 AGO. 1963



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOBILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"METODO DE PRODUCCION DE UN MATERIAL PARA LA FABRICACION DE CUERPOS DE FERRITO FERROMAGNETICO".

=====

Como es sabido, los cuerpos ferromagnéticos que consisten substancialmente de ferritos, ya han sido usados durante largo tiempo extensivamente en la industria electrónica. De acuerdo con el carácter de las propiedades magnéticas, se distinguen cuerpos de ferrito magnéticamente - - blandos y magnéticamente duros o magnéticamente permanentes.

Los mejores cuerpos de ferrito magnéticamente blandos conocidos consisten substancialmente de cristales únicos o cristales mixtos, con una estructura cristalina cúbica, de ferritos con una composición de acuerdo con la fórmula  $M^{II}O \cdot Fe_2O_3$  en que  $M^{II}$  es un metal bivalente o una combinación de metales que pueda ser considerada como bivalente, adecuadamente elegida con vistas a las propiedades



ferromagnéticas deseadas. Se han descrito extensamente, -  
por ejemplo, las propiedades de cuerpos ferromagnéticos -  
que consisten sustancialmente de cristales mixtos de fe--  
rrito de mangenoso,  $MnO, Fe_2O_3$ , o ferrito de níquel,  $NiO$ .  
5  $Fe_2O_3$ , con ferrito de zinc  $ZnO, Fe_2O_3$ . Otros ejemplos cono-  
cidos de cuerpos de ferrito magnéticamente blandos son --  
aquellos que consisten sustancialmente de cristales mix--  
tos con una estructura cristalina cúbica de ferrito de --  
mangenoso con ferrito de cobre o ferrito de magnesio. Es-  
10 tos cuerpos de ferrito son usados en particular como ele-  
mentos de memoria magnética en computadores electrónicos.  
Además otros grupos de cuerpos de ferrito magnéticamente  
blandos que consisten sustancialmente de cristales con es-  
tructura cúbica son usados para la transmisión unidirec--  
15 cional de microondas electromagnéticas o como conversores  
magneto-mecánicos.

Además son conocidos cuerpos de ferrito magnética--  
mente blandos que consisten sustancialmente de cristales  
hexagonales o romboedrales hechos, por ejemplo, de los --  
20 óxidos  $Fe_2O_3, BaO, CoO$  y, posiblemente  $TiO_2$ . Muchos de es-  
tos cuerpos de ferrito se distinguen por pérdidas electro-  
magnéticas excepcionalmente bajas a frecuencias superio--  
res a 100 Mc/s.

De los cuerpos de ferrito magnéticamente duros o --  
25 magnéticamente permanentes, son conocidos, en particular,  
aquellos que consisten sustancialmente de cristales úni--  
cos o cristales mixtos de los compuestos  $BaO.6 Fe_2O_3, --$   
 $SrO.6 Fe_2O_3$  y  $PbO.6 Fe_2O_3$ .

También pueden mencionarse aquellos cuerpos de fe--  
30 rrito ferromagnético que consisten sustancialmente de --



5 cristales con la estructura del granate mineral, (el con-  
stituyente principal de los cuales tiene una composición -  
de acuerdo con la fórmula  $Y_3Fe_5O_{12}$ ), cristales que, ade-  
más de óxido férrico, pueden contener como elementos con-  
stituyentes, entre otros, óxidos de uno o más de los meta-  
les calcio, cerio, titanio y manganeso.

10 El óxido férrico  $Fe_2O_3$ , es el elemento constituyen-  
te común de todos estos cuerpos de ferrito. Los cuerpos -  
de ferrito en consideración pueden ser fabricados calen-  
tando los óxidos metálicos correspondientes, mezclados en  
entre sí en un estado finamente dividido, a una temperatura  
superior a  $500^{\circ}C$ , usualmente superior a  $700^{\circ}C$  (el así lla-  
mado pre-calcinado), enfriando el material pre-calcinado,  
15 pulverizándolo, trabajándolo para formar granos de peque-  
ñas dimensiones (la así llamada granulación), comprimen-  
do la masa granular (el así llamado granulado) en la for-  
ma deseada (si fuera deseable bajo la acción simultánea -  
de un campo magnético orientador) y sinterizando el pro-  
ducto comprimido así formado. La presente invención se --  
20 refiere a un nuevo método de preparación de un material -  
pre-calcinado como el precedentemente descrito.

25 Como ya se ha mencionado, durante la pre-calcina-  
ción, una mezcla de los óxidos metálicos correspondientes  
puede ser usada como material de partida. Sin embargo, --  
también uno o más de los óxidos metálicos en considera-  
ción puede ser reemplazado por otros compuestos de dichos  
metales que pueden ser convertidos en los correspondientes  
30 óxidos metálicos a la temperatura de pre-calcinación. Co-  
mo tales componentes deben considerarse, por ejemplo, los  
carbonatos y los oxalatos de dichos metales. Como consti-



tuyente suministrador de hierro de la mezcla de partida -  
usualmente se usa el óxido férrico,  $Fe_2O_3$ , pero también -  
se han usado en esta relación otros compuestos de hierro,  
por ejemplo  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  y  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ver por ejemplo -  
5 la patente británica Nº 739.069).

Ferrosulfatos que contienen agua de cristalización  
(heptahidrato de ferrosulfato  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  y monohidrato de  
ferrosulfato  $FeSO_4 \cdot H_2O$ ) están disponibles en grandes can-  
tidades como un producto de deshecho de la fabricación de  
10 acero y consecuentemente es muy barato a pesar del hecho  
que contiene sólo aproximadamente 0,1% en peso de impure-  
za. Naturalmente primero puede ser convertido en óxido fé-  
rrico,  $Fe_2O_3$ , y este óxido puede ser usado normalmente co-  
mo constituyente suministrador de hierro del material de  
15 partida durante la pre-calcinación. Sin embargo, este mé-  
todo es un camino indirecto y consecuentemente, no es eco-  
nómicamente conveniente. Si este camino indirecto era evi-  
tado tratando de hacer reaccionar el ferrosulfato directa-  
mente con los restantes compuestos metálicos formadores -  
20 de ferrito, como se describe en la patente británica antes  
citada Nº 739.069, se ha encontrado siempre hasta ahora, -  
la desventaja que para obtener un producto de reacción li-  
bre de azufre, el calentamiento debía ser realizado duran-  
te un período prolongado.

25 La invención se refiere a un método que hace posi-  
ble convertir el material de partida -ferrosulfato que --  
contiene agua de cristalización- por reacción directa del  
ferrosulfato con el otro u otros compuestos metálicos for-  
madores de ferrito, de una manera rápida y eficaz con un  
30 mínimo consumo de calor y de costo de tratamiento, en un



material pre-calcinado que forma una excelente sustancia-  
de partida para la producción de cuerpos de ferrito fe--  
rromagnéticos, que cumple exigencias de calidad elevada.  
Este método se caracteriza porque mediante agitación a -  
5 una temperatura comprendida entre 30°C y 80°C es prepara-  
da una masa granular partiendo del ferrosulfato y los - -  
otros compuestos metálicos necesarios para la formación -  
del ferrito, masa que es secada por calentamiento y luego  
es calentada en un horno de lecho fluido.

10 Si fuera deseable, la masa cristalina de ferrosulta-  
to y el otro compuesto o compuestos metálicos requeridos  
para la formación del ferrito deseado, incluyendo posible-  
mente uno o más compuestos de hierro distintos, por ejem-  
plo, óxido férrico,  $Fe_2O_3$ , puede ser combinada antes de -  
15 comenzar la agitación, pero como alternativa primero pue-  
de ser agitada solamente la masa del ferrosulfato en el -  
mezclador y, si fuera deseable, calentada y luego pueden  
ser agregados los otros compuestos metálicos requeridos -  
para la formación del ferrito. A aproximadamente 30°C el  
20 heptahidrato de ferrosulfato comienza a liberar parte de  
su agua de cristalización. Como resultado de esto, se for-  
ma una masa granular en el mezclador después de agitar du-  
rante algún tiempo. Si fuera deseable se agrega un poco -  
de agua durante la agitación, pero usualmente esto no es  
25 necesario. Cuando se usa monohidrato de ferrosulfato como  
material de partida, el agregado de agua adicional cierta-  
mente es necesario para la formación de la antes citada -  
masa granular. Agitando intensivamente, es posible ya por  
medio del calor producido en el mezclador por la fricción,  
30 elevar la temperatura de los contenidos del mezclador en

302913



unas pocas decenas de grados Celsius, en cuyo caso puede omitirse el suministro adicional de calor. La granulación en el mezclador usualmente se produce dentro de un período de aproximadamente 20 a 30 minutos a temperaturas comprendidas entre 50°C y 60°C. A temperaturas comprendidas entre 30°C y 50°C, la granulación usualmente requiere más tiempo, mientras que el uso de temperaturas superiores a 60°C hace que los contenidos del mezclador se adhieran cada vez más a la pared del aparato cuanto más elevada es la temperatura, razón por la cual no es recomendable el uso de temperaturas superiores a 80°C.

El granulado formado es luego secado por calentamiento. A fin de evitar que los granos se agrumen entre sí, el granulado puede ser mantenido en constante movimiento durante el secado, por ejemplo, calentándolo sobre una placa metálica vibrante.

El granulado seco es luego transferido a un horno del tipo de "lecho fluido". Los hornos de este tipo ya son conocidos. Mediante una corriente vigorosa de gas, el granulado es llevado en este horno a la condición de un sistema fluidizado (esto es una capa ondulante de partículas pequeñas que tiene la apariencia de una masa líquida que hierve intensamente) y calentado en esta condición a una temperatura superior a 500°C. La pre-calcinación se realiza en un corto período de tiempo, usualmente aproximadamente entre 5 a 10 minutos. El material pre-calcinado es luego retirado del horno y enfriado.

Dado que en general durante la calcinación se forma anhídrido sulfuroso  $SO_2$  granulado que contiene sulfato, además de anhídrido sulfúrico  $SO_3$ , y la separación del



anhídrido sulfúrico usualmente es dificultosa, es reco--  
mendable incluir un agente reductor sólido finamente di-  
vidido en la mezcla de partida para la preparación del -  
granulado. Un agente reductor que es muy adecuado en es-  
5 ta relación es carbón finamente dividido (polvo de car-  
bón). También puede usarse para el mismo fin polvo de --  
azufre. En algunos casos, por ejemplo, en la preparación  
de material pre-calcinado para fabricar cuerpos magnéti-  
camente permanentes a base de  $BaO \cdot 6 Fe_2O_3$  y/o  $SrO \cdot 6$  --  
10  $Fe_2O_3$  y/o  $PbO \cdot 6 Fe_2O_3$ , formándose sulfato de bario y/o  
sulfato de estroncio y/o sulfato de plomo en el horno de  
lecho fluido -sustancias que no se descomponen a las tem-  
peraturas prevalecientes en el horno- dependiendo sus--  
tancialmente del uso de un agente de reducción. Dichos -  
15 sulfatos son luego reducidos a los sulfuros que a su vez  
pueden ser convertidos nuevamente en los óxidos suminis-  
trando al sistema fluidizado vapor de agua sobrecalenta-  
do, óxidos que entonces reaccionan con los otros compo-  
nentes de reacción en el horno de lecho fluido, con for-  
20 mación del material pre-calcinado deseado.

Si, como se ha establecido precedentemente se usa  
un agente de reducción, puede ocurrir la formación in-  
deseable de compuestos de hierro bivalente, por ejemplo  
óxido ferro-ferri  $Fe_3O_4$ , durante la calcinación del gra-  
25 nulado en el horno de lecho fluido. A fin de evitarlo, -  
el contenido de oxígeno del gas suministrado al horno --  
puede ser ajustado de modo que dichos compuestos de hie-  
rro bivalente son oxidados nuevamente en forma completa,  
o si fuera deseable parcial, para formar los correspon-  
30 dientes compuestos de hierro trivalente. En esta rela-

302913



ción debe mencionarse que, preferiblemente, una instala--  
ción de caños de suministro para gases diferentes (por --  
ejemplo aire, oxígeno, nitrógeno y vapor de agua) está --  
conectada al horno de lecho fluido, lo que hace posible --  
5 adaptar la composición del gas suministrado al horno que  
mantiene el sistema fluidizado en grado considerable para  
las exigencias que son impuestas sobre el material pre-cal  
cinado que debe ser producido. Consecuentemente, en este  
caso también puede ser variada la composición del gas su-  
10 ministrado al horno, si fuera deseable, durante el calen-  
tamiento. Un tipo de horno de lecho fluido que es muy ade  
cuado para este fin se describe en la patente belga N° --  
626.925.

A fin de que la invención pueda ser fácilmente lle-  
15 vada a la práctica, la misma será descrita a continuación  
más detalladamente, con referencia a los ejemplos especí-  
ficos que siguen a continuación.

EJEMPLO 1:-

1500 gr de heptahidrato de ferrosulfato y 420<sup>0</sup> gr -  
20 de carbón de leña en polvo fueron mezclados en un mezclador  
calentado, durante dos minutos, con agitación vigorosa. -  
Luego se agregaron 83,55 gr de carbonato de estroncio, --  
SrCO<sub>3</sub>. Después de aproximadamente 20 minutos, se había --  
formado un granulado suelto con agitación continua y ca--  
25 lentamiento a aproximadamente 55°C. Este granulado fué re  
tirado del mezclador, después de lo cual fueron separadas  
por tamizado las partículas con un diámetro que excedía -  
de 1 mm. El granulado del que habían sido separadas de es  
ta manera las partículas más gruesas fué luego secado so-  
30 bre una placa metálica que había sido calentada a aproxi-



madamente 250°C y mantenida en vibración.

Luego el granulado seco fué calentado a 800°C en un horno de lecho fluído al que se suministraba nitrógeno. - Luego la temperatura en el horno fué aumentada aún más --  
5 hasta 1100°C en una mezcla de nitrógeno y vapor de agua.- Luego la última mezcla gaseosa fué reemplazada por aire,- como resultado de lo cual la temperatura en el horno su-  
mentaba a 1200°C. Después que la temperatura del horno ha  
10 bía disminuído nuevamente a 1100°C, el material pre-calci-  
nado fué retirado del horno y enfriado. Demostró ser una  
materia prima muy adecuada para la fabricación de cuerpos  
de ferrito magnéticamente permanentes.

EJEMPLO 2.-

Una mezcla de 1161 gr de heptahidrato de ferrosulfato y 12 gr de carbón de leña en polvo fué agitada vigorosamente en un mezclador durante aproximadamente 2 minutos. Luego con agitación vigorosa continua, se agregó una mezcla previamente preparada de 105 gr de dióxido de manganeso,  $MnO_2$  y 59,25 gr de óxido de zinc,  $ZnO$ . Durante la agi-  
20 tación la temperatura de la masa en el mezclador aumentó a 35°C. Después de agitar durante aproximadamente 40 minutos, se había formado un granulado suelto. Este granulado fué retirado del mezclador, después de lo cual las partículas con un diámetro que excedía de 1,2 mm fueron separa-  
25 das por tamizado. El granulado del que se habían separado de esta manera las partículas más gruesas, fué luego secado sobre una placa metálica que había sido calentada a aproximadamente 250°C y mantenida en vibración.

El granulado seco fué luego calentado hasta 900°C -  
30 en un horno de lecho fluído al que se proveía nitrógeno.-

302913



A esta temperatura, el nitrógeno fué reemplazado por aire, como resultado de lo cual la temperatura del horno aumentó a entre 1000 y 1050°C, temperatura que fué mantenida durante aproximadamente 5 minutos. Luego el material pre-calcinado fué retirado del horno y enfriado. Resultó ser una materia prima muy adecuada para la fabricación de cuerpos de ferrito ferroso de manganeso-zinc para uso electromagnético.

EJEMPLO 3.-

10 Una mezcla de 1143 gr de heptahidrato de ferrosulfato y 12 gr de carbón de leña en polvo fué agitada en un mezclador calentado durante aproximadamente 2 minutos. Luego con agitación y calentamiento continuado, se agregó una mezcla previamente preparada de 5,35 gr de carbonato de manganeso,  $MnCO_3$ , 91,80 gr de óxido de níquel, -  
15  $NiO$ , 67,80 gr de óxido de zinc  $ZnO$ , 2,92 gr de carbonato cúprico,  $CuCO_3$  y 7,20 gr de óxido cobaltoso-cobáltico --  
 $Co_3O_4$ . Se dejó aumentar la temperatura de la masa en el mezclador, hasta aproximadamente 55°C. Después de agitar  
20 durante aproximadamente 20 minutos, se había formado un granulado suelto. Este granulado fué retirado del mezclador, después de lo cual las partículas con un diámetro - que excedía de 1,2 mm fueron separadas por tamizado. El granulado del que habían sido separadas de esta manera -  
25 las partículas más gruesas fué luego secado sobre una -- placa metálica que había sido calentada a aproximadamente 250°C y mantenida en vibración.

El granulado seco fué luego calentado a 880°C en un horno de lecho fluido al que se suministraba nitrógeno. Luego el nitrógeno fué reemplazado por aire, como --  
30



resultado de lo cual la temperatura en el horno aumentó -  
 a 900°C. Esta temperatura fué mantenida durante 5 minutos.  
 Luego el material pre-calcinado fué retirado del horno y-  
 enfriado. Mostró ser una materia prima muy adecuada para  
 5 la fabricación de cuerpos de ferrito magnéticamente blan-  
 dos para uso electromagnético.

EJEMPLO 4.-

Una mezcla de 1080 gr de heptahidrato de ferrosulfa  
 to y 18 gr de carbón de leña en polvo, fué agitada en un  
 10 mezclador calentado durante aproximadamente 2 minutos. --  
 Luego con agitación continuada y calentamiento, se agregó  
 una mezcla previamente preparada de 133,2 gr de carbonato  
 de manganeso  $MnCO_3$  y 54,3 gr de óxido de zinc  $ZnO$ . La tem-  
 peratura de la masa en el mezclador se elevó a aproximada  
 15 mente 55°C. Después de aproximadamente 20 minutos, se ha-  
 bía formado un granulado suelto. Este granulado fué reti-  
 rado del mezclador, después de lo cual las partículas con  
 un diámetro que excedía de 1,2 mm fueron separadas por ta-  
 mizado. El granulado del que las partículas más gruesas -  
 20 habían sido separadas de esta manera, fué luego secado so-  
 bre una placa metálica que había sido calentada a aproxi-  
 madamente 250°C y mantenida en vibración.

El granulado seco fué luego calentado a una tempera-  
 tura de aproximadamente 675°C en un horno de lecho fluido  
 25 al que se suministraba nitrógeno. A esta temperatura el -  
 nitrógeno fué reemplazado por aire, después de lo cual la  
 temperatura en el horno fué aumentada a aproximadamente -  
 980°C. Esta temperatura fué mantenida durante 10 minutos.  
 Luego el material pre-calcinado fué retirado del horno y  
 30 enfriado. Mostró ser una materia prima muy adecuada para

302913



la fabricación de cuerpos de ferrito ferroso de manganeso zinc para uso electromagnético.

EJEMPLO 5.-

Una mezcla de 970 gr de monohidrato de ferrosulfato, 152 gr de dióxido de manganeso  $MnO_2$ , 78 gr de óxido de zinc  $ZnO$ , y 18 gr de carbón de leña fué mezclada en un mezclador calentado durante dos minutos. Con agitación continuada se agregaron 200  $cm^3$  de agua. La temperatura aumentó a 65°C. Después de aproximadamente 20 minutos se había formado un granulado suelto. Este granulado fué retirado del mezclador, después de lo cual las partículas que excedían de 1,2 mm fueron separadas por tamizado. El granulado del que habían sido separadas de esta manera las partículas más gruesas, fué secado sobre una placa metálica en un horno de secado a aproximadamente 200°C.

Luego el granulado seco fué calentado a 900°C en un horno de lecho fluído, al que se suministraba nitrógeno. A esta temperatura el nitrógeno fué reemplazado con aire, después de lo cual la temperatura del horno aumentó a 1050°C, temperatura que fué mantenida durante otros 5 minutos. Luego el material pre-calcinado fué retirado del horno y enfriado. Mostró ser una materia prima muy adecuada para la fabricación de cuerpos de ferrito ferroso de manganeso-zinc para uso electromagnético.

EJEMPLO 6.-

Una mezcla de 466 gr de monohidrato de ferrosulfato, 750 gr de heptahidrato de ferrosulfato, 99,3 gr de sulfato de estroncio  $SrSO_4$  y 36 gr de carbón de leña en polvo fueron mezclados en un mezclador calentado. Duran-



- 7 AGO. 1964

te la mezcla la temperatura aumentó a 65°C. Después de -  
aproximadamente 30 minutos se había formado un granulado  
suelto. Este granulado fué retirado del mezclador, des-  
pués de lo cual las partículas que excedían de 1,2 mm --  
5 fueron separadas por tamizado. El granulado del que ha--  
bían sido separadas de esta manera las partículas más --  
gruesas, fué luego secado sobre una placa metálica en -  
un horno a aproximadamente 200°C.

El granulado seco fué luego calentado a 800°C en -  
10 un horno de lecho fluido al que se suministraba nitróge-  
no. Luego la temperatura en el horno fué aumentada aún -  
más a 1100°C suministrándose al horno una mezcla de ni-  
trógeno y vapor de agua. Luego la última mezcla gaseosa  
15 fué reemplazada por aire, después de lo cual la tempera-  
tura en el horno aumentó a 1200°C. Después que la tempe-  
peratura del horno había disminuído nuevamente a 1100°C,  
el material pre-calcinado fué retirado del horno y en--  
friado. Mostró ser una materia prima muy adecuada para -  
la fabricación de cuerpos de ferrito magnéticamente per-  
20 manentes.

La presente solicitud, que corresponde a la presen-  
tada en Holanda con fecha 9 de agosto de 1.963 bajo el -  
número 296.505 y 11 de abril de 1.964 bajo el número - -  
6403954, se acoge a los beneficios del artículo 51 del -  
25 vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención, propia y nueva que se pre-  
30 sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

302913



de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Método de producción de un material para la fabricación de cuerpos de ferrito ferromagnético calentando una mezcla de partida de compuestos metálicos que contienen oxígeno, siendo suministrado el hierro requerido al menos en su mayor parte por ferrosulfato que contiene agua de cristalización, caracterizado porque mediante --  
10 agitación a una temperatura comprendida entre 30°C y 80°C es preparada una masa granular de heptahidrato de ferrosulfato y el otro u otros compuestos metálicos requeridos para la formación del ferrito, siendo secada dicha masa por calentamiento y luego calentada en un horno de lecho fluido.

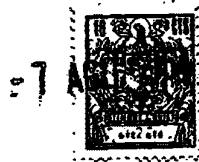
15 2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la formación de una masa granular es favorecida por la adición de agua.

3.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 caracterizada porque la masa granular --  
20 es preparada por agitación a una temperatura comprendida entre 50°C y 60°C.

4.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de partida contiene también un agente reductor sólido, --  
25 finamente dividido.

5.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque durante el calentamiento de la masa granular en el horno de lecho fluido, es variada la composición de la atmósfera gaseosa en que tiene lugar el calentamiento.  
30

302913



6.- Método de producción de un material para la fabricación de cuerpos de ferrito ferromagnético.

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

5 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 7 AGO. 1964

P.A.

Alberto de Elizabete  
Por Fidei  
*Alberto de Elizabete*

302913

ARP. *mm. 00*