

355701

2077 S/JS

Memoria descriptiva



28 AGO 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ Holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN OXIDO
O DE OXIDOS MIXTOS PERMANENTEMENTE MAGNETIZABLES " (Clase
Internacional HO1b)



Este invento se refiere a la preparación de un óxi-
do o de óxidos mixtos permanentemente magnetizables, por
precipitación a partir de una solución acuosa, que son apro-
piados para utilizarse en cintas, hojas, registros o alam-
5 bres como un medio para el almacenamiento y reproducción
magneticos de datos sobre ellos, o para moldear sobre cuer-
pos ferromagneticos.

En el almacenamiento y reproducción magneticos de
datos, tales materiales pueden ser utilizados, por ejemplo,
10 sobre cintas registradoras de sonido o de video, igual que
sobre cintas, hojas, registros o discos para calculadoras.
Los cuerpos moldeados de óxidos magnetizables pueden ser
utilizados como medios de alta permeabilidad magnética (y
por lo tanto con una baja remanencia) o en calidad de ima-
15 nes permanentes, y pueden ser producidos con dimensiones
exactas especificadas.

Son necesarias diversas exigencias para una cinta
de registro de sonido, de video y para calculadoras, en
la cual hay una estrecha correlación entre el momento mag-
20 nético por unidad de volumen de material de cinta y la ho-
mogeneidad de la fuerza coercitiva. Con una fuerza coerci-
tiva uniforme se obtiene una señal con bajo nivel de ruidos,
que puede ser amplificada sin dificultades. Sin embargo,
si no es homogenea la fuerza coercitiva, la señal induci-
25 da primariamente contiene mucho ruido. Dicha señal no pue-
de ser amplificada hasta ningún grado apreciable y, por
lo tanto, es una exigencia esencial una señal primaria
fuerte, lo que exige un alto momento magnético por unidad
de volumen de cinta. Para la producción de cinta registra-
30 tradora de sonido y de video, se han utilizado hasta ahora



2

casi exclusivamente cristales aciculares de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La remanencia necesaria para el almacenamiento de datos se deriva de la anisotropía de forma de las partículas magnetizables. La fuerza coercitiva de dichas partículas está determinada por su relación de longitud a diámetro. Como en el momento actual no es posible la producción de cristales aciculares de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con una relación uniforme de longitud a diámetro, la fuerza coercitiva varía desde una partícula a otra. Esta variación da lugar a un nivel de ruido relativamente alto. Además, la estructura cristalina de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pseudo-morfa está perturbada en un grado mayor o menor. Como resultado de ello, el proceso de magnetización en las partículas se desarrollará de manera irregular, y esto aumenta también el ruido.

Las exigencias de material para cintas de calculadora son diferentes. En esta aplicación, cualquier lugar dado sobre la cinta es magnetizado completamente o nada, y por lo tanto no es muy importante la relación de señal a ruido, aunque es esencial la homogeneidad de distribución del material magnetizable en la cinta. En particular, la ausencia de partículas magnetizables en el lugar de almacenamiento da como resultado interrupciones perturbadoras. Otra exigencia importante es que la cantidad de datos que han de ser almacenados por unidad de longitud de cinta deberá ser lo mayor posible.

La cinta para calculadora ha sido también producida hasta ahora principalmente de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ acicular; sin embargo, la concentración de cristales aciculares en el aglutinante plástico no debe ser demasiado alta, ya que con altas concentraciones la interacción magnética entre



las partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es muy intensa. Como resultado, las agujas ya no pueden ser orientadas en el aglutinante plástico por medio de un campo magnético externo. Dicha orientación es necesaria para asegurar una magnetización remanente suficientemente alta en la dirección longitudinal de la cinta. Además, con fuerte interacción entre las agujas el proceso de magnetización se desarrolla mucho menos suavemente, mientras que con menores concentraciones es difícil de obtener la homogeneidad requerida.

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de un óxido o de óxidos mixtos magnetizables, los cuales en la forma de pequeñas partículas de forma simétrica y de dimensiones uniformes, están dispuestos homogéneamente sobre un material de soporte no magnetizable o débilmente magnetizable, muy disperso. Este material obtenido de esta manera es apropiado para la producción de objetos, cintas, hojas, registros o alambres configurados, magnetizables remanentemente o no, para ser utilizados como medios para el almacenamiento y reproducción magnéticos de datos. El tamaño de las partículas magnetizables puede escogerse dentro del margen, por ejemplo, desde 10 a 400 Å. Las partículas en este margen de tamaños consisten normalmente en un único dominio magnético, y la magnetización de dichas partículas se efectúa por rotación coherente de la magnetización dentro de la partícula. El proceso de magnetización de dichos sistemas está determinado consiguientemente por la energía de anisotropía magnetocristalina. La última cantidad puede ser hecha variar dentro de límites muy amplios por una elección apropiada de la composición química de las partículas magnéticas. Dichas composiciones



incluyen pequeñas proporciones de cobalto, níquel, manganeso, cobre, titanio, bario, calcio, magnesio, estroncio, plomo, zinc, estaño, mercurio, boro u otros elementos, juntamente con hierro o cromo. Por dichos medios es posible producir a la vez un material con una baja fuerza coercitiva por ejemplo $Mn_{0,7}Fe_{2,3}O_4$, y un material con una alta fuerza coercitiva, por ejemplo $CoFe_2O_4$.

Cuando se utiliza en calidad de medio para el almacenamiento y reproducción de datos, el material preparado de acuerdo con el invento ofrece las siguientes ventajas de: débil interacción mutua entre las partículas magnetizables, como resultado de lo cual el material es fácil de magnetizar; y una fuerza coercitiva uniforme de las partículas. Como tanto la energía de orientación en un campo magnético externo como la anisotropía magneto-cristalina son proporcionales, en una primera aproximación, al volumen de partículas, la fuerza coercitiva no varía considerablemente con el tamaño de las partículas. En aplicaciones de cintas de sonido y de cintas registradoras de video, dichas ventajas dan como resultado un bajo nivel de ruidos.

El material producido de acuerdo con el procedimiento del invento es también particularmente apropiado para utilizarse en calculadoras. Como es baja la interacción mutua, el material magnetizable puede ser utilizado en una concentración alta y, además las partículas son mucho más pequeñas que las del γFe_2O_3 generalmente utilizado, que tienen una longitud de 5000 a 10.000 Å. Consiguientemente, no es difícil lograr una dispersión muy alta en el aglutinante plástico. El pequeño tamaño de las



partículas magnetizables hace posible almacenar muchos datos por unidad de superficie de la cinta, hoja o registro.

El hecho de que la magnetización de las partículas está gobernada por la energía de anisotropía magnetocristalina ofrece una posibilidad que no puede lograrse con el gamma- Fe_2O_3 acicular utilizado hasta ahora. Por tener el material de acuerdo con el invento una energía de anisotropía magnetocristalina que disminuye rápidamente con temperatura creciente, puede ser aplicado al mismo un magnetismo remanente por tratamiento térmico. Esto se efectúa magnetizando el material por encima de la temperatura ambiente, en que la fuerza coercitiva es baja. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la fuerza coercitiva aumenta de manera que ya no es factible la remagnetización con los campos acostumbrados. Este tratamiento no puede ser aplicado al gamma- Fe_2O_3 acicular empleado hasta ahora, cuyo comportamiento está determinado por la anisotropía de forma.

El material de acuerdo con el invento difiere de otros óxidos ferro-magnéticos obtenidos a partir de soluciones en el hecho de que las partículas de óxido son aisladas, distribuidas homogéneamente, y poseen un tamaño uniforme, que puede ser considerablemente menor que el de las partículas ferromagnéticas producidas hasta ahora. Por medio del procedimiento de acuerdo con el invento es posible preparar partículas ferromagnéticas tan pequeñas como de 20 Å, dependiendo del tipo de elementos utilizados, lo cual es particularmente apropiado para ciertas aplicaciones.

Se ha encontrado que cuando se producen iones hidro-



28 ACM

xilo homogéneamente y gradualmente "in situ" en una solución del material activo deseado, los núcleos de precipitación pueden formarse exclusivamente sobre la superficie de un material de soporte. Es necesario que el precipitado
5 resultante se una al material de soporte con energía apreciable. Por el término "homogéneo" se entiende que la concentración de los iones hidroxilo no es una función espacial en la solución, sino que la concentración es uniforme por toda la solución, de manera que aunque sea pequeño
10 el volumen de solución considerado, la concentración de iones hidroxilo será siempre igual a la de cualquier otro volumen particular en la solución. Por "formación gradual" de iones hidroxilo se entiende que el aumento de la concentración de iones hidroxilo por unidad de tiempo es menor
15 que la velocidad con la que el material que ha de ser precipitado se desplaza hacia la superficie del material de soporte, desde la solución en que está contenido el material sólido, por lo cual no hay formación de núcleos de precipitación en la masa de la solución. En otras palabras,
20 la precipitación de un material magnetizable se desarrolla exclusivamente sobre un material de soporte al cual este se adhiere. Esto es debido al hecho de que el producto de solubilidad de un precipitado que se adhiere a una superficie extraña es menor que el de un precipitado puro formador de núcleos. Consiguientemente, la condición para la
25 precipitación exclusivamente sobre el soporte es la de generar iones hidroxilo homogéneamente en la solución a una velocidad que impide superar el producto de solubilidad por encima del cual es susceptible de tener lugar la formación de núcleos de un precipitado puro. Esto significa
30

19.8.68



que el desplazamiento del precipitado todavia soluble hacia la superficie del soporte ha de ser igual o más rápido que la generación de iones hidroxilo. La energía libre, y por lo tanto el producto de solubilidad, de nucleos de un material que precipita son apreciablemente mayores que los valores correspondientes para grandes partículas de precipitado, debido a las muy pequeñas dimensiones de los núcleos. La velocidad con la que se desplaza el material que ha de ser precipitado a través de la solución depende parcialmente de la intensidad con la que es agitada la solución, y del grado con que el material de soporte sólido es distribuido por toda la suspensión. Bajo las condiciones antes mencionadas, el precipitado se formará homogeneamente sobre toda la superficie del material de soporte. Como los materiales de soporte utilizados tienen en la práctica áreas de superficie especifica muy grande, el precipitado se distribuirá homogeneamente sobre un área de superficie muy grande. Como los nucleos antes mencionados se forman exclusivamente sobre la superficie del material de soporte, y no en cualquier lugar de la solución, no tendrá lugar en la solución un desarrollo indeseable de nucleos a la forma de un precipitado grueso.

El invento consiste en un procedimiento para la preparación de un óxido o de óxidos mixtos soportados permanentemente magnetizables en los cuales el material activo es depositado en forma finamente dividida sobre un material de soporte, que comprende suspender material de soporte finamente dividido en una solución que contiene al menos un elemento magnetizable y efectuar una generación gradual y homogenea de iones hidroxilo en dicha solución



a una velocidad tal que el aumento de concentración de hidroxilo sea suficientemente alto para precipitar el elemento activo sobre el soporte, pero demasiado bajo para realizar la formación de núcleos de precipitado puro en la solución, con lo cual el elemento magnetizable es precipitado de forma sustancialmente exclusiva sobre el material de soporte suspendido en forma de un hidroxilo o de una sal insoluble, y subsiguientemente separar el material de soporte portador del material precipitado desde la solución. El material separado puede ser secado y calcinado si se desea.

Para llevar a cabo el procedimiento del invento, el soporte cargado puede ser separado de la solución por cualquier operación convencional, tal como por ejemplo filtración, decantación o centrifugación. Dicho simple tratamiento de separación puede ser empleado a causa de que la precipitación es controlada de manera que tenga lugar sobre lugares específicos, es decir solo sobre el soporte y no en la masa de la solución. El secado y calcinación del material separado puede efectuarse de acuerdo con cualquiera de las técnicas del ramo anterior y a cualquier temperatura deseada y durante cualquier espacio de tiempo deseado, por ejemplo entre 100° C y 150° C durante 16 a 48 horas para la etapa de secado, y entre 200 y 850° C durante 1 a 48 horas para una etapa de calcinación.

Materiales de soporte apropiados incluyen, por ejemplo, sílice, óxido de aluminio, silicatos de aluminio y grafito, u óxidos metálicos por medio de los cuales el efecto deseado de las partículas ferromagnéticas extremadamente pequeñas puede ser aumentado, si es necesario, tales como, por ejemplo, TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO , ZnO , CdO u otros com-



puestos susceptibles de ser suspendidos en agua apropiados. También son apropiadas combinaciones de dos o varios materiales de soporte, y en algunos casos han de ser preferidas.

5 El material de soporte se utiliza preferiblemente en la forma de partículas no mayores de 200 Å. Es particularmente apropiada la sílice preparada por hidrólisis ígnea producida a partir de tetracloruro de silicio, que se puede obtener bajo la marca comercial "Aerosil". El tamaño de partículas de este producto es por ejemplo de 140 Å, y el área de superficie específica es de 150 m²/g.

10 Es necesario que la absorción del precipitado sobre el soporte se efectúe con energía apreciable. La energía de retículo (es decir la energía de unión mutua de los iones férricos y de oxígeno) del óxido férrico es alta comparada con la energía de absorción de dichos componentes por ejemplo a la sílice. Consiguientemente, la precipitación de óxido férrico desde la solución homogénea en la presencia de un material de soporte suspendido no conduce a una distribución homogénea de diminutas partículas de hidróxido férrico sobre el soporte. En dichas circunstancias se utiliza un compuesto ferroso soluble. La energía de retículo del hidróxido ferroso es mucho menor (siendo mucho más alto el producto de solubilidad), con el resultado de que la formación de núcleos permanece limitada a la superficie del material de soporte. Para la preparación de un material con partículas magnetizables homogéneamente distribuidas extremadamente pequeñas, el hierro de la solución de partida deberá estar presente por lo tanto sustancialmente en el estado bivalente.

30 Como la velocidad con la que el material que ha



de ser precipitado se desplaza a través del líquido depen-
de entre otras cosas de la intensidad con la que es agita-
da la solución y del grado de distribución del material de
soporte sólido en la suspensión, estas dos variables pueden
5 ser controladas dentro de límites muy amplios. Para ase-
gurar una formación homogénea y gradual de iones hidroxilo
en la solución, el procedimiento de acuerdo con el in-
vento utiliza una reacción química conocida tal como por
ejemplo la formación homogénea y gradual de iones hidroxilo-
10 lo por hidrólisis de urea presente en la solución, a carba-
mato de amonio o a carbonato de amonio. La hidrólisis de
urea que está disuelta en la suspensión asegura un aumen-
to homogéneo en la concentración de hidroxilo; la veloci-
dad con la que se desarrolla la hidrólisis puede ser contro-
15 lada con facilidad por la temperatura a la que es calenta-
da la suspensión. En lugar de urea, se pueden utilizar de-
rivados de urea.

Si se han de preparar óxidos mixtos, uno o varios
de los elementos cobalto, níquel, manganeso, cobre titanio
20 bario, calcio, magnesio, estroncio, plomo, zinc, estaño,
mercurio, boro, u otros elementos, son precipitados sobre
el material de soporte simultáneamente con el hierro o con
el cromo. Normalmente se forman entonces cristales mixtos,
tales como por ejemplo cristales de hierro y níquel. Si
25 no se forman cristales mixtos, los diversos elementos pre-
cipitan sucesivamente sobre el soporte, estando gobernada
su sucesión por las solubilidades relativas de los hidró-
xidos o sales. Los elementos pueden ser introducidos nor-
malmente en la solución en la forma de una sal simple fa-
30 cilmente obtenible, tal como por ejemplo un cloruro, sul-



fato o nitrato. La proporción deseada entre los elementos en óxidos mixtos preparados de acuerdo con el invento puede obtenerse introduciendo los elementos en la solución con una correspondiente relación de concentración con la requerida en la sal mixta final. Las soluciones de sal en las que es suspendido el material de soporte, y a partir de las que el material ferromagnético es precipitado calentado con agitación simultanea, prolongada e intentiva, no necesitan ser diluídas demasiado para asegurar una distribución a fondo de las partículas de precipitado finas sobre el material de soporte. Particularmente apropiadas para este fin son soluciones que contienen de 5 a 15% en peso de iones metálicos del material requerido. La cantidad de urea presente en la solución debiera ser tal que al final de la conversión el valor de pH haya alcanzado un valor de al menos 7, preferiblemente de 7 a 7,5. Normalmente, es suficiente una cantidad de 1 a 10 veces la cantidad teórica calculada con relación a la cantidad de metal activo presente en la solución.

Si no se forman cristales mixtos, es decir si la precipitación produce un depósito estratiforme, los compuestos de las diversas capas deben ser homogeneizados por difusión. Como las partículas son extremadamente pequeñas, las distancias sobre las que se ha de efectuar la difusión para asegurar una distribución homogénea de los iones, son también pequeñas: Así un tratamiento térmico relativamente suave del producto de reacción producirá una difusión suficiente dentro de las partículas para asegurar la formación del óxido mixto deseado a partir de los depositos estratiformes de compuestos metálicos. La tempe-



5 ratura necesaria para el tratamiento térmico del material de soporte y de los óxidos metálicos depositados sobre éste es muy inferior a la temperatura de sinterización de los componentes. Por ejemplo, con un periodo de caldeo de 48 horas o más corto, la temperatura de difusión puede estar dentro del margen de 200 a 600°C, preferiblemente entre 400 y 600°C. Un punto particularmente importante es que, debido a la situación aislada de las partículas sobre el material de soporte, el tratamiento térmico provoca la homogeneización sin aumento de tamaño de las partículas.

10 Una ventaja particular del material preparado de acuerdo con el invento es que, a diferencia de otros óxidos producidos por precipitación, pueden ser moldeado por compresión de manera extremadamente facil sin que se requiera la adición de un aglutinante adicional o la sinterización de la masa comprimida. Consiguientemente, el óxido u óxidos mixtos magnetizables asi obtenidos son utiles en la producción de objetos ferromagneticos configurados tales como, por ejemplo, nucleos para transformadores y elementos de memoria, en los que se pueden utilizar con gran ventaja las propiedades magnéticas favorables de las partículas de óxido extremadamente pequeñas.

20 Las partículas de soporte obtenidas por el procedimiento del invento sobre las cuales están homogeneamente distribuidas las partículas de óxido, o las partículas de óxidos mixtos, permanentemente magnetizables y extremadamente pequeñas, pueden ser dispersadas con facilidad en un aglutinante inicialmente líquido. Después de que dicho aglutinante inicialmente liquido ha sido cargado con el material ferromagnético, dicho material puede ser aplicado



por ulterior tratamiento de acuerdo con procedimientos conocidos, en forma de una o varias capas sobre hojas, registros, cintas o alambres, o puede ser utilizado para la producción de dichas hojas, registros, cintas y alambres. Por medio de un procedimiento conocido apropiado, por ejemplo mediante moldeo por inyección, también puede ser producido en la forma de cuerpos configurados.

No obstante el alto grado de carga, las partículas ferromagnéticas no son susceptibles de conglomerarse a causa de que la distribución homogénea y aislada de las partículas es controlada por la fuerza de su unión al material de soporte, siendo necesaria una unión suficientemente fuerte para el éxito del procedimiento del invento. Las partículas ferromagnéticas así obtenidas pueden ser aplicadas sin cubrir previamente las hojas, registros o cintas con una capa soportante.

Las partículas de soporte tratadas térmicamente, cargadas con el material ferromagnético, obtenidas de acuerdo con el invento, pueden ser mezcladas con la fase líquida de un monómero, semi-polímero, polímero o una solución polimérica, y la mezcla así obtenida puede ser aplicada en forma de una o varias capas sobre hojas, registros o cintas, o puede ser utilizada para la producción de hojas, registros, cintas, alambres o cuerpos configurados.

Ejemplos de tal polímero que puede ser utilizado de esta manera incluyen un material formador de película, tal como poliésteres lineales, tales como por ejemplo poli(tereftalato de etileno); poliamidas tales como por ejemplo nylon-6,6 o nylon-6; polialquenos tales como por ejemplo polipropileno; polímeros vinílicos, incluyendo un



5 copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y un
 poliéster; metacrilatos, tales como por ejemplo metacri-
 lato de metilo o metacrilato de butilo; polímeros de 2-clo-
 ro-butadieno, y un copolímero de butadieno y acrilonitri-
 10 lo. Los poliésteres lineales, en particular el poli(teref-
 talato de etileno) son particularmente apropiados para es-
 te fin, ya que dichos polímeros después de haber sido es-
 tirados en dos direcciones, producen una película de alta
 resistencia mecánica y de alta estabilidad dimensional
 15 que no es susceptible de alargarse a la forma de alambre.

Es deseable mezclar homogeneamente el material de
 soporte cargado con la fase líquida del aglutinante, lo
 cual puede ser efectuado por medio de vibración ultrasóni-
 ca. Aunque este método de dispersión puede ser aplicado a
 20 un aglutinante fundido, el procedimiento puede utilizarse
 de la manera más eficaz si el material es dispersado en
 un monómero líquido a partir del cual se obtiene un polí-
 mero, por ejemplo en un glicol utilizado para la prepara-
 ción de tereftalato de bis-hidroxi-etilo, que subsiguiente-
 25 mente es polimerizado o, por ejemplo, en metacrilato de
 metilo que es polimerizado con un catalizador de peróxido
 de benzoilo. La polimerización y subsiguiente configura-
 ción, por ejemplo a la forma de película, pueden efectuar-
 se por métodos convencionales. La película puede ser estira-
 da en dos direcciones, por ejemplo de 1,5 a 4,5 veces las
 dimensiones longitudinales y laterales originales.

Para asegurar la unión fuerte requerida del polí-
 mero al material de soporte, el primero es puesto en con-
 tacto, preferiblemente bajo vacío, con la fase líquida del
 30 monómero, semi-polímero, polímero, solución polimérica o



disolvente, haciendo de esta manera que el monómero penetre en los poros del material de soporte. Un material de soporte poroso particularmente apropiado es la sílice que se puede obtener bajo la marca comercial "Aerosil". La
5 unión entre un polímero y este tipo de material es tan fuerte que el material puede estar muy cargado sin deterioro de su aptitud para ser trabajado o de la resistencia mecánica. No obstante la presencia del material de soporte magnéticamente inactivo, si así se requiere, el polímero
10 puede ser más cargado con material ferromagnético que lo que sería permisible en el caso de un óxido sin un soporte. Las partículas de soporte propiamente dichas pueden ser cargadas ya por ejemplo con 200 % en peso de partículas ferromagnéticas.

15 Las partículas extremadamente pequeñas y magnéticamente activas están distribuidas homogéneamente sobre el material de soporte, que a su vez está distribuido homogéneamente en el polímero envolvente (y por lo tanto protector). Las cintas o alambres magnéticos para almacenamiento de datos, preparados de acuerdo con el invento
20 combinan una homogeneidad magnética extremadamente alta con excelente homogeneidad de superficie y resistencia a la abrasión. Las hojas y registros recubiertos con el material ferromagnético de acuerdo con el invento son también
25 apropiadas para el almacenamiento de datos, en particular para el ensayo no destructivo de materiales.

Se dan seguidamente los siguientes ejemplos del invento.



Ejemplo I.- Preparación de una masa de óxido fé-
rrico sobre sílice.- 955 cm³ de solución de FeCl₂ (que
corresponde a 7,8 g de Fe), 25,6 g de urea y 23,4 g de sí-
lice ("Aerosil"; cuya superficie específica es de 180 m²
5 g⁻¹), se añadieron a 2 litros de agua destilada y hervi-
da.

La suspensión fué calentada hasta aproximadamente
90° C con agitación intensa en una atmósfera de nitrógeno.
El valor del pH se elevó rápidamente desde 3,9 al comien-
10 zo del caldeo hasta 5,9, para aumentar subsiguientemente
de manera lenta hasta 6,3 después de 74 horas de caldeo y
hasta 8,2 después de 90 horas.

Acto seguido, la masa fué filtrada en contacto con
aire sobre papel de filtro normal, y subsiguientemente
15 fué secada a 300° C durante 80 horas. El color del residuo
secado era un pardo uniforme. Por análisis, la masa probó
que contenía 42,7 % de Fe₂O₃ (estando el hierro en el es-
tado trivalente) y 57,3 % de SiO₂. El tamaño de partículas,
determinado por examen de rayos X, era uniforme e igual a
20 23 Å.

La masa podía ser transformada con mucha facili-
dad en cuerpos moldeados fuertes, por moldeo por compres-
sión.

Ejemplo II.- Preparación de una masa de óxido cró-
mico sobre sílice.- 80 g de Cr(NO₃)₃.9 H₂O, 90 g de urea
25 y 10 g de dióxido de silicio fueron añadidos a 4 litros de
agua destilada y hervida.

La suspensión del material de soporte en el nitra-
to de cromo y la solución de urea fueron calentadas a 80°
30 C durante 150 horas en una atmósfera de nitrógeno con agi-



tación intensa. El material de soporte con hidróxido de cromo precipitado fué separado acto seguido por filtración sobre un filtro de vidrio.

5 La masa resultante fué secada a 120° C durante 70 horas y subsiguientemente fué calentada a 500° C durante 17 horas. Por análisis, la masa probó que contenía 57,4 % de Cr_2O_3 . El examen con microscopio electrónico mostró que el material de soporte estaba cargado con partículas homogeneamente distribuidas con un tamaño de algunas decenas
10 de Å.

Ejemplo III.- Preparación de una masa de óxido férrico sobre sílice con alto contenido de hierro.- 79,6 g de urea y 4 g de sílice ("Aerosil", calidad 200 V, área de superficie específica aproximadamente $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), fueron
15 añadidos a 2 litros de agua. Esta suspensión fué puesta a ebullición durante 1 hora en una atmosfera de nitrógeno. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se utilizó ácido clorhídrico para ajustar el valor de pH a 3, después de lo cual se añadieron $101,4 \text{ cm}^3$ de una solución
20 de FeCl_2 (que correspondían a 8 g de hierro).

Esta suspensión fué calentada a aproximadamente 60° C durante 72 horas. El precipitado puramente blanco fué filtrado en contacto con aire, coloreándose entonces de pardo parte de la masa. Después de 24 horas de secar a
25 110° C, la composición era 59,5 % de Fe_2O_3 , 20 % de SiO_2 , y 20,5 % de agua. El análisis de rayos X probó la presencia de delta- $\text{FeO}(\text{OH})$ y de gamma- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El tamaño de partículas de las partículas de delta- $\text{FeO}(\text{OH})$ era de aproximadamente 160 Å, mientras que el tamaño de las partículas
30 de gamma- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ era inferior a 20 Å. El examen con



microscopio electrónico mostró que el material de soporte estaba cubierto densamente con pequeñas partículas de óxido de hierro, mientras que solo estaban presentes muy pocos conglomerados de aproximadamente 200 Å de tamaño.

5

Ejemplo IV.- Preparación de una masa de óxido de níquel y hierro sobre sílice.- 90 g de urea fueron disueltos en 2 litros de agua, y 3 g de sílice ("Aerosil" calidad 200 V, área de superficie específica 200 m² g⁻¹) fueron suspendidos en la solución. Para eliminar oxígeno disuelto, la suspensión fué puesta a ebullición durante 5 horas en una atmosfera de nitrógeno, y subsiguientemente fué enfriada. Añadiendo ácido clorhídrico, el valor del pH fué ajustado a 3.

10

15

20

A dicha suspensión se añadieron 250 ml de una solución de cloruro de níquel desgasificado (que contenía 1,72 g de níquel) y 88,5 g de una solución de cloruro ferroso (que contenía 7,0 g de hierro). La suspensión resultante fue calentada en una atmosfera de nitrógeno con agitación intensa; el color de la suspensión resultó inicialmente verde claro, mientras que posteriormente, se volvió un verde oscuro sucio a negro.

25

Después de 72 horas de caldeo, la masa fué filtrada, lavada y secada durante 16 horas a 120° C, y probó ser fuertemente ferromagnética. Se determinó que la composición era: hierro 41,4 %, níquel 10,0 %, SiO₂ 18,4 %, NH₃ 0,5 %, CO₂ 0,1 %, siendo el resto oxígeno y agua.

30

El espectro de difracción de rayos X exhibía solamente líneas ensanchadas, debido al Fe₃O₄, con un tamaño de partículas calculado de 180 Å. El examen en microscopio electrónico mostró que el material de soporte estaba



cubierto homogéneamente con partículas de óxido de níquel y de hierro de aproximadamente 20 Å, y en el cual estaban presentes algunas partículas de óxido de hierro mayores.

Si el tratamiento térmico comprende reducción en hidrógeno, por ejemplo a 300° C, y subsiguiente oxidación, se obtienen partículas de óxido de hierro y de níquel de aproximadamente 80 Å de tamaño, aisladas y distribuidas sobre el material de soporte.

Ejemplo V.- Preparación de una masa de óxido de hierro y de níquel sobre sílice.- 80,1 g de urea fueron disueltos en 2 litros de agua en la cual se suspendieron 3,0 g de sílice ("Aerosil", calidad 200 V área de superficie específica 200 m² g⁻¹). Esta suspensión fué puesta a ebullición durante 2 horas en una atmosfera de nitrógeno para eliminar oxígeno disuelto. El valor del pH fué ajustado a 3 con ácido clorhídrico después de enfriar hasta la temperatura ambiente.

Se añadieron 25,4 cm³ de una solución de cloruro ferroso que contenía 2,0 g de hierro y 250 cm³ de una solución de cloruro de níquel desgasificado que contenía 6,9 g de níquel. La suspensión obtenida de esta manera fué calentada a 90° C durante 72 horas en atmosfera de nitrógeno. Su color viró inicialmente a un verde claro y finalmente se hizo de un verde oscuro.

La masa fué filtrada, fue lavada y fué secada durante 16 horas a 110° C. Su composición era: hierro 10,7 %, níquel 36,0 %, SiO₂ 15,8 %, NH₃ 0,2 %, CO₂ 1,5 %, siendo el resto oxígeno y agua.

El espectro de rayos X del material secado estaba ensanchado y no pudo ser identificado. Este ensanchamiento



de línea indica un tamaño de partículas de aproximadamente 100 Å. El examen con microscopio electrónico mostró que el material de soporte estaba cubierto homogéneamente con partículas de óxido metálico de aproximadamente 20 Å.

5 Ejemplo VI.- Preparación de una masa de óxido de hierro y de cobalto sobre sílice.- 90 g de urea fueron disueltos en una suspensión de 3,1 g de sílice ("Aerosil" calidad 200 V, área de superficie específica 200 m² g⁻¹) en 2 litros de agua. La suspensión fué puesta a ebullición
10 durante 2 horas en una atmosfera de nitrógeno para eliminar oxígeno disuelto. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, el valor del pH fué ajustado a 3 por medio de ácido clorhídrico.

A esta suspensión se añadieron 250 cm³ de una solución de cloruro de cobalto que contenía 3 g de cobalto
15 y 76,2 cm³ de una solución de cloruro ferroso que contenía 6,0 g de hierro. La suspensión fué calentada a aproximadamente 90° C durante 120 horas en una atmosfera de nitrógeno con agitación intensa. El color de la suspensión
20 viró inicialmente a un color rosa pálido y después desde violeta a verde gris.

La masa fué filtrada, lavada y secada durante 16 horas a 110° C. Después de secar, el material era fuertemente ferromagnético. La composición era: hierro 33,2 %,
25 cobalto 17,1 %, sílice 16,8 %, NH₃ 0,2 %, CO₂ 1,5 %, siendo el resto oxígeno y agua.

El espectro de rayos X exhibía, además de algunas líneas muy inclinadas debidas a grandes partículas de Fe₃O₄, enlaces muy fuertemente ensanchados de un espectro
30 que no pudo ser identificado. El examen en microscopio



electrónico mostró que el material de soporte estaba cubierto homogéneamente con partículas de óxido metálico de 30 Å, y con algunas partículas de óxido de hierro mayores.

Ejemplo VII.- Preparación de una masa de hierro

5 sobre alúmina .- 90 g de urea fueron disueltos en una suspensión de 3 g de alúmina (fabricada por Degussa, calidad P 110 C I, área de superficie específica 90 m²/g) en 2 litros de agua; la suspensión fué puesta a ebullición durante 2 horas en una atmosfera de nitrógeno para eliminar
10 oxígeno disuelto. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, el valor del pH fué ajustado a 3 añadiendo ácido clorhídrico. Se añadieron 216 cm³ de una solución de cloruro ferroso que contenía 9 g de hierro, y la suspensión fué puesta a ebullición durante 48 horas con intensa agi-
15 tación. El color de la suspensión se hizo verde oscuro.

Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la masa fué filtrada, lavada y secada a 110° C. La composición era 48,6 % de hierro y 16,2 % de alúmina, siendo el resto oxígeno y agua.

20 Ejemplo VIII.- Preparación de una masa de hierro

sobre sílice y alúmina.- 90 g de urea fueron disueltos en una suspensión de 3 g de sílice y alúmina (fabricada por Ketjen, área de superficie específica aproximadamente 500 m²/g) en 2 litros de agua; la suspensión fué puesta a ebullición durante 2 horas en una atmosfera de nitrógeno para
25 eliminar oxígeno disuelto. Con ácido clorhídrico, al valor del pH fué ajustado a 3 después de enfriar hasta la temperatura ambiente. Se añadieron 150 cm³ de una solución de cloruro ferroso que contenía 9,3 g de hierro.

30 La suspensión fué puesta a ebullición durante 72



horas en una atmosfera de nitrógeno con intensa agitación.
El color de la solución viró a verde oscuro.

Después de enfriar hasta la temperatura ambiente,
la masa fué filtrada, lavada y secada a 110º C. La compo-
sición era 43,9 % de hierro y 14,6 % de sílice y alúmina,
siendo el resto oxígeno y agua.

La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en Holanda el 6 de julio de 1.967 con el número
6709385, el 23 de noviembre de 1.967 con el número 6715974
y el 6 de enero de 1.968 con el número 6800237 se acoge
a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto so-
bre Propiedad Industrial.

15

N O T A

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

20

1º.- Un procedimiento para la preparación de un
óxido o de óxidos mixtos permanentemente magnetizables,
soportados, en el cual el material activo es depositado
en forma finamente dividida sobre un material de soporte;
que comprende suspender material de soporte finamente di-
vidido en una solución que contiene al menos un elemento
magnetizable y efectuar una generación gradual y homogé-
nea de iones hidroxilo en dicha solución a una velocidad
tal que el aumento de concentración de hidroxilo sea su-
ficientemente alto para precipitar el elemento activo so-
bre el soporte, pero demasiado bajo para efectuar la for-

25

30

19.8.68



mación de núcleos de precipitado puro en la solución, con lo cual el elemento magnetizable es precipitado de forma sustancialmente exclusiva sobre el material de soporte suspendido, en forma de un hidróxido o de una sal insoluble, y subsiguientemente separar desde la solución el material de soporte portador del material precipitado.

5 2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el material de soporte es un material no magnetizable o débilmente magnetizable.

10 3º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en que se utiliza un material de soporte poroso.

4º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que se emplean dos o más materiales de soporte diferentes.

15 5º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el tamaño de las partículas de soporte no es mayor de 200 Å.

20 6º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que dicha solución contiene hierro en forma bivalente.

7º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que la generación de iones hidroxilo se efectúa por hidrólisis de la urea presente en dicha solución a carbamato de amonio o carbonato de amonio.

25 8º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que el material de soporte con los óxidos metálicos soportados es calentado a una temperatura inferior a la temperatura de sinterización de los componentes.

30 9º.- Un procedimiento según la reivindicación 8,

28



en que dicho material de soporte es calentado a una temperatura dentro del margen entre 200 y 600º C.

10º.- Un procedimiento para preparar materiales recubiertos con óxido, que comprende mezclar el óxido o los óxidos mixtos soportados preparados según las reivindicaciones 1 a 9 con un líquido, un monómero, semipolímero, polímero o una solución polimérica, y aplicar la composición polimérica resultante (si es necesario después de polimerización) en forma de una o más capas, sobre hojas, registros, cintas o cuerpos configurados.

11º.- Un procedimiento según la reivindicación 10 en que dicho óxido u óxidos mixtos soportados son puestos en contacto bajo vacío con dicho líquido.

12º.- Un procedimiento para la preparación de un óxido o de óxidos mixtos permanentemente magnetizables.

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

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

28 AGO. 1968

Madrid,

P. A.

Alcario de Elzabeta
Por Poder.

19.8.68
MTR/.