

374722

P.- 43.638
2137 S / JS

Memoria descriptiva

4 FEB



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-22</u> <u>H-01</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>F</u>

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION

por años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / de nacionalidad: holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 355.781", solicitada el 5 de Julio de 1.968, por: "Un procedimiento para la preparación de un óxido o de óxidos mixtos permanentemente magnetizables" (Clase Internacional H01f)

POOR
QUALITY



Esta invención se refiere a un método para preparar un material ferromagnético que comprende un material ferromagnético finamente dividido, y que es una mejora con respecto al método que constituye el objeto de la Solicitud de Patente española Núm. 355.781, que en adelante se denomina Patente Principal.

La Patente Principal se refiere a un procedimiento en el cual iones hierro y posiblemente otros iones de metales cuyos óxidos son ferromagnéticos en una solución de los mismos, se precipitan sobre un material soporte suspendido generando iones hidroxilo homogénea y gradualmente en la solución a tal velocidad que el aumento de iones hidroxilo es tal que se evita la iniciación de la precipitación en la masa de la solución, y la precipitación de óxido de hierro hidratado se produce únicamente en la superficie de las partículas suspendidas del soporte, las cuales se separan después y se someten a tratamiento ulterior en caso necesario.

En el citado procedimiento, por el término "homogéneamente" con respecto a la generación de iones hidroxilo en dicha solución se entiende que la concentración de iones hidroxilo no varíe de unos puntos a otros de la solución sino que sea la misma en toda la solución, y por el término "gradualmente" se entiende que la formación de iones hidroxilo tiene lugar a una velocidad suficientemente lenta para impedir la formación de núcleos del precipitado en la masa de la solución, de tal manera que la precipitación se produce fundamentalmente en la superficie del material soporte. Significados similares deben adscribirse a los términos en la presente invención. En el procedi-

30
1.2.70



miento de la presente invención, dicha velocidad es preferiblemente tal que el aumento de pH no es mayor de 0,1 por minuto, y que las desviaciones del aumento promedio no exceden de 0,05 pH. En la Patente Principal se describen diversos métodos para conseguir dicha formación homogénea y gradual de iones hidroxilo, de acuerdo con los cuales los iones hidroxilo pasan a la solución por conversiones químicas, por ejemplo por hidrólisis de urea en la solución a carbamato amónico o carbonato amónico.

5

La presente invención proporciona un método para la precipitación de material ferromagnético que puede incluir compuestos de hierro, pero no se limita a ellos sino que puede contener uno o más compuestos ferromagnéticos, poniendo en contacto gradualmente una solución alcalina con la solución que contiene iones del metal cuyo compuesto ferromagnético ha de precipitarse sobre la superficie del material soporte suspendido en dicha solución, mientras que se agita vigorosamente dicha solución. Si se utiliza una solución de hierro en el procedimiento de la invención, el hierro debe estar presente principalmente en la forma divalente.

10

15

20

La solución alcalina se pone en contacto con dicha suspensión sin que esté presente ninguna otra fase - en la inmediata proximidad o contacto, de tal manera que por este método la solución alcalina se distribuye rápidamente por toda la suspensión sin tensiones superficiales que impidan la distribución, con lo cual la concentración de ión hidroxilo, al mismo tiempo que queda homogénea, aumenta gradualmente.

25

30

El grado de agitación de la suspensión y la ve-

1.2.70

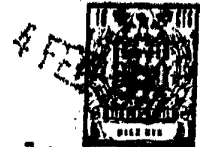


locidad con que se pone en contacto la suspensión con la
 solución alcalina deben controlarse cuidadosamente para
 llegar al resultado deseado. Así, es deseable que durante
 la precipitación el pH medio de la suspensión no aumente
 5 en más de 0,1 por minuto, mientras que la desviación del
 aumento medio no debe exceder de 0,05 unidades de pH.

Una ventaja del procedimiento de la presente in-
 vención sobre el de la Patente Principal es que el pH de
 la solución de precipitación puede controlarse mejor y pue-
 10 de aplicarse fácilmente a procedimientos en escala indus-
 trial. Así, el contacto con el líquido alcalino puede inte-
 rrumpirse si es necesario cuando el pH ha alcanzado un va-
 lor dado. Tanto el gradiente del aumento de la concentra-
 ción de ión hidroxilo con el tiempo, como los valores ab-
 15 solutos de la misma pueden controlarse de manera sencilla
 y plenamente mediante una coordinación programada de los
 valores de pH medidos de la suspensión y de la velocidad
 con que se pone en contacto ésta con la solución alcalina.
 Por otra parte, puede evitarse la formación de grandes can-
 20 tidades de iones hidroxilo debido a lentas reacciones quí-
 micas a temperaturas elevadas. De acuerdo con el presente
 método se prefiere, en ciertas condiciones, llevar a cabo
 la reacción a una temperatura baja, y ajustar en estas -
 condiciones el tiempo requerido para la precipitación y
 25 el gradiente de pH para conseguir los resultados óptimos.

Un método preferido para poner en contacto la sus-
 pensión con la solución alcalina comprende alimentar la so-
 lución alcalina a través de un tubo fino, preferiblemente
 un tubo capilar, por debajo de la superficie de la suspen-
 sión. Para lograr el suministro uniforme deseado, puede -
 30

1.2.70



insertarse un recipiente amortiguador lleno de gas en la tubería de suministro delante del tubo de inyección.

Se proporcionan los Ejemplos de la invención que siguen, correspondiendo un Ejemplo a la preparación de una aleación cobalto-níquel dispersada sobre un soporte de sílice, y dos Ejemplos a la preparación de óxido de hierro sobre un soporte de sílice. Cuando se utiliza una solución de cobalto en el procedimiento de la invención, dado que la concentración máxima de una solución de una sal de cobalto en función del pH pasa por un mínimo, es deseable ajustar el valor de pH al comienzo de la precipitación de un material que contenga cobalto de tal manera que no exceda de 7,5 al final de la precipitación. Las ventajas del procedimiento mejorado son claramente evidentes, en especial para el elemento cobalto, pero también para el níquel.

Ejemplo I

Preparación de partículas de óxido de hierro sobre un soporte de sílice

1 gramo de sílice, obtenida bajo la marca comercial de "AEROSIL", se suspendió en 3 litros de agua destilada. La solución de suspensión, conteniendo 2 gramos de hierro, se añadió a la solución a una temperatura de 85°C. A esta temperatura se introdujo en la solución, por debajo de la superficie de la misma, una solución de carbonato amónico exenta de oxígeno que contenía 26 gramos de carbonato amónico por litro, a un régimen de 500 ml/hora durante un período de 14 minutos, al final del cual la solución había adquirido un pH de 8,5, y se había producido precipitación sobre el soporte suspendido mientras que la solución se agitaba constante e intensamente. Una vez que se hubo

30
1.2.70

374722

4 FEB 1970

sedimentado el material soporte cargado se filtró sobre un papel de filtro normal, se lavó con 1 litro de agua destilada y se secó a 100°C durante 24 horas. El filtrado era transparente e incoloro.

5 El resultado de un análisis del soporte cargado así obtenido fué como sigue:

41,5% en peso de Fe; 25,5% en peso de SiO₂; menos de 0,1% en peso de NH₃; 0,6% en peso de CO₂; menos de 0,1% en peso de iones cloruro.

10 El ensanchamiento de las reflexiones de rayos X indicaba un tamaño medio de partícula de 25 unidades Ångström. El material resultante podía deshidratarse por calcinación, y el óxido resultante podía convertirse subsiguientemente en metal por reducción con hidrógeno.

15 Ejemplo II

Preparación de partículas de óxido de hierro sobre un soporte de sílice

1 gramos de sílice "AEROSIL" se suspendió en 2 litros de agua destilada, y la suspensión se hirvió para expulsar el oxígeno disuelto. Después de enfriar a 15°C, se añadieron 42 ml de una solución de cloruro ferroso que contenía 2 gramos de hierro. Se introdujo entonces una solución 0,25 molar de carbonato sódico exenta de oxígeno por debajo de la superficie de la solución intensamente agitada a 15°C a un régimen de 500 ml por hora a lo largo de un período de tiempo de 17 minutos, al final de los cuales la solución había alcanzado un pH de 9,2, y se había producido precipitación sobre el soporte suspendido. Cuando se hubo sedimentado el material soporte cargado, se filtró sobre un papel de filtración normal, se lavó con 1 litro

30
1.2.70



de agua destilada y se secó a 100°C durante 72 horas. El filtrado era transparente e incoloro incluso después de exposición al aire durante 72 horas, lo que indicaba la ausencia de cloruro ferroso no precipitado.

5 El resultado de un análisis del soporte cargado así obtenido fué como sigue:

46,2% en peso de Fe; 20,9% en peso de SiO₂; 2,6% en peso de CO₂; menos de 0,1% en peso de iones cloruro; 0,6% en peso de Na.

10 La figura 1 de los dibujos que se adjuntan es un gráfico que muestra el cambio de pH de la suspensión durante la precipitación, representándose el valor de pH a lo largo de las ordenadas y el tiempo de tratamiento en minutos, así como la relación molar entre Na₂CO₃ añadi-
15 do y hierro divalente presente, a lo largo de las abscisas. La adición de la solución de carbonato sódico comenzó en el punto A de la curva de la figura 1, iniciándose la precipitación en el punto B y finalizando en el punto C. El aumento de pH durante la precipitación alcanzó un
20 valor medio de 0,08 por minuto, siendo el máximo de 0,37 por minuto.

Un examen por difracción de rayos X no acusó una estructura identificable. El ensanchamiento de las reflexiones de rayos X indicaba un tamaño medio de partícula de 50 unidades Ångström. El material resultante podía
25 deshidratarse por calcinación, y el óxido resultante podía convertirse subsiguientemente en metal por reducción con hidrógeno.

Ejemplo III

30 Preparación de una aleación cobalto-níquel dispersada so-

1.2.70

374722



pre sílice

La solubilidad del cobalto en función del pH en una solución que contiene amoníaco pasa a través de un mínimo como se muestra en la Fig. 2 de los dibujos que se acompañan, que es un gráfico en el que se representa la solubilidad expresada en mg por litro a lo largo de las ordenadas y el pH de la solución a lo largo de las abscisas. Un efecto similar se observa en el caso del níquel siendo, no obstante, la solubilidad mínima de éste mayor que la del cobalto. En cambio, la solubilidad del hierro divalente no acusa un mínimo definido cuando se varía el pH por encima de 7. Como resultado de tales características de solubilidad, en la precipitación de cobalto y/o níquel es importante que se ajuste el pH de la suspensión tan exactamente como sea posible. Esto puede conseguirse particularmente bien por el método de introducción de la solución al calina de acuerdo con la invención, como por el método en el que se aumenta el pH en presencia de urea a temperaturas elevadas de acuerdo con un aspecto de la invención de la Patente Principal.

Para preparar una aleación cobalto-níquel, 152,0 gramos de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 82,0 gramos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en una suspensión de 2,5 gramos de sílice en 2,5 litros de agua. El pH de la suspensión se ajustó a 2,8 por adición de HCl N. La temperatura de la suspensión se elevó después a 91°C, tras de lo cual, con agitación energética, se introdujo una solución de 69,3 gramos de NH_4HCO_3 y 60 ml de una solución de amoníaco al 25% en 1/2 litro de agua en un punto situado por debajo de la superficie de la suspensión. La variación del pH con el tiempo

1.2.70



se muestra en la Fig. 3 de los dibujos que se acompañan, en la que se representa el pH de la solución a lo largo de las ordenadas y el tiempo de tratamiento en minutos a lo largo de las abscisas. La introducción del sistema bicarbonato/amoníaco comenzó en el punto A de la curva, iniciándose la precipitación en el punto B y terminando en el punto C. El aumento de pH durante la precipitación fué, como promedio, de 0,017 unidades por minuto, siendo el máximo de 0,04 unidades por minuto. La sílice cargada obtenida por el procedimiento tenía un color violeta y se sedimentaba con gran rapidez. Después de decantación, filtración, y lavado, el residuo del filtro se secó a 120°C durante 16 horas.

Un examen con rayos X del material seco mostró un espectro de difracción desconocido. El ensanchamiento de las reflexiones de rayos X indicaba un tamaño de partícula de 150 Ångströms aproximadamente.

El material se prensó seguidamente para formar pastillas cilíndricas con un diámetro de 3 mm y una altura de 2 mm, las cuales se redujeron en atmósfera de hidrógeno durante 68 horas a 400°C. Una vez que se hubo formado una columna de 20 cm de altura aproximada a partir de las pastillas en una atmósfera inerte, éstas mostraron los ciclos de histéresis que se representan en la Figura 4 de los dibujos que se acompañan. La magnetización muestra en la Figura 4 un magnetismo relativo. Las intensidades de campo máximas en los tres casos representados fueron aproximadamente de 500, 1000. y 2000 oersteds, respectivamente. La fuerza coercitiva fué aproximadamente de 500 oersteds.

Ensayos posteriores demostraron que por un pro-

1.2.70

4 FEB 1969

cedimiento de acuerdo con la invención podría obtenerse cualquier relación cobalto-níquel requerida. Se demostró también la posibilidad de ajustar la fuerza coercitiva en cualquier valor por debajo de 500 oersteds reduciendo para ello el contenido de cobalto. El hierro puede coprecipitarse con el otro material ferromagnético, con tal que el hierro esté presente en la solución en forma divalente.

5

10

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 19 de Diciembre de 1.968, bajo el Nº 6818247 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

25

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 355.781, solicitada el 5 de julio de 1968, por "un procedimiento para la preparación de un óxido o de óxidos mixtos permanentemente magnetizables", para la preparación de una masa ferromagnética que comprende un material ferromagnético soportado, en estado finamente dividido, sobre un material de soporte, que

30

374722



comprende suspender partículas de soporte en una solución de compuestos solubles de uno o más metales capaces de ser convertidos en material ferromagnético, con tal que, si está presente un compuesto de hierro, los iones de hierro estén en forma bivalente, y formar homogéneamente iones hidroxilo en la solución a una velocidad suficientemente baja para que dicho compuesto (s) reaccione con los iones hidroxilo para formar un precipitado de manera sustancialmente completa en la superficie de las partículas de soporte suspendidas, y las partículas de soporte así cargadas son separadas de la suspensión; en las que dicha generación de los iones hidroxilo, homogénea y controlada, es efectuada introduciendo, gradualmente, una solución alcalina en la suspensión energicamente agitada.

5

10

15

2.- Mejoras según la reivindicación 1, en las cuales, durante la formación del precipitado, el pH medio de la suspensión no aumenta en más de 0,1 por minuto, y porque las desviaciones del aumento medio no exceden de 0,05 pH.

20

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 o 2, en las cuales el regimen de incremento de la velocidad de introducción de la solución alcalina es programado por el pH de la solución en cualquier instante particular.

25

4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las cuales la introducción de la solución alcalina es efectuada alimentando la citada solución a través de un tubo, por debajo de la superficie de la suspensión.

30

5.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, en las cuales está presente un compuesto de cobalto en la

1.2.70

374722



solución, y en el comienzo de la precipitación es ajusta
do el pH de manera que al final de la presentación no ex
ceda de un valor de 7,5.

5 6.- Mejoras según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 5, en las cuales la solución alcalina es
una solución de un carbonato soluble, bicarbonato o am-
niaco, o una mezcla de dos o más de ellos.

10 7.- Mejoras según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 5, en las cuales el soporte cargado es, des-
pués de la separación de la solución, secado y calcinado
y, si se desea, reducido.

15 8.- Mejoras introducidas en el objeto de la pa-
tente principal nº 355.781, solicitada el 5 de julio de
1968, por "un procedimiento para la preperación de un -
óxido o de óxidos mixtos permanentemente magnetizables".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y
con los fines que se han especificado.

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

20

Madrid, P.A.

4 FEB. 1970

Alberto de Lizasoain
Por Poderes *[Signature]*

374722

1.2.70
C.S.

374722

4

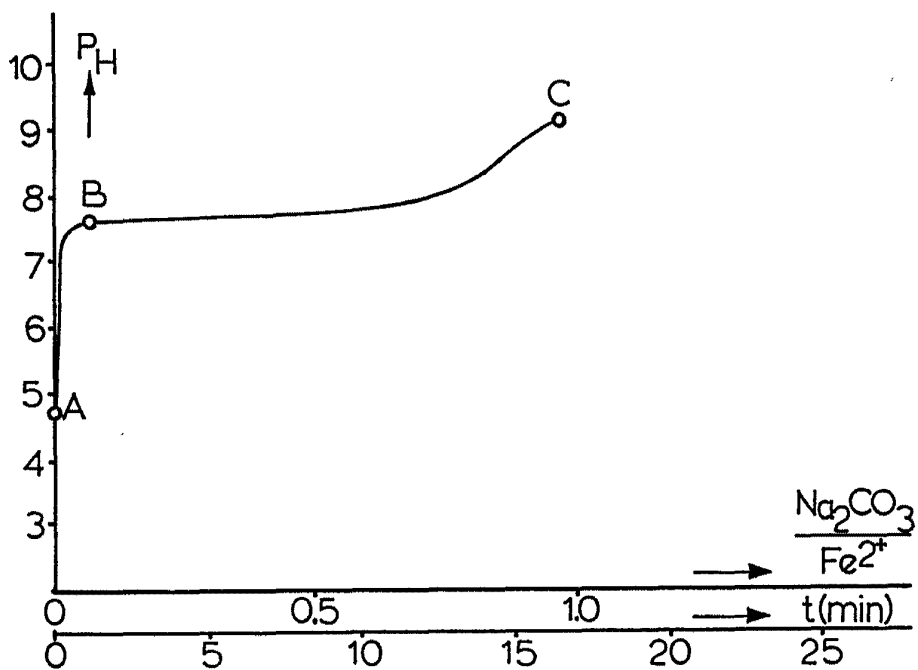


FIG.1

[Handwritten Signature]
For Pacer.

374722

4 FEB 1972

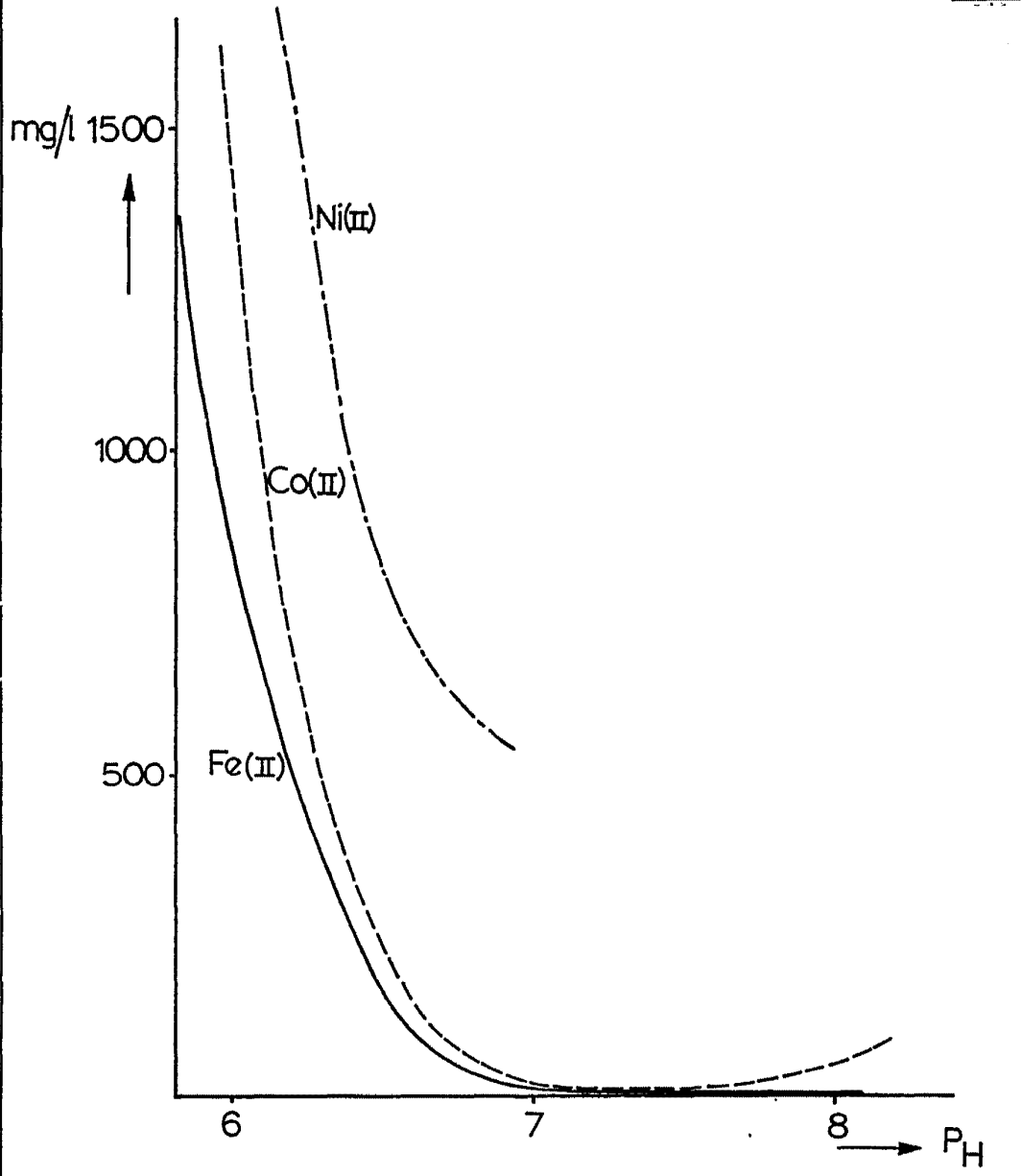


FIG.2

Alberto C. Liguoro
For Patent

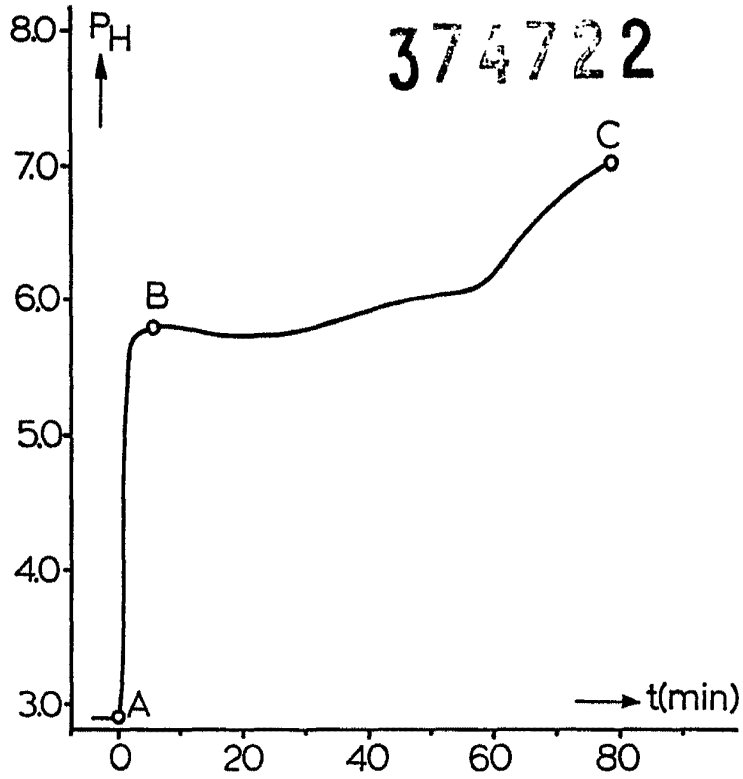


FIG.3

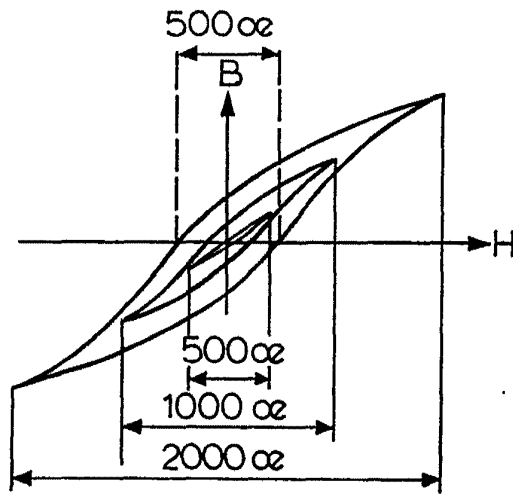


FIG.4

Alberto de ...
For Poche