

401098

22 ABR 52



Int. Cl. <sup>2</sup> H01F	P. - 50.463
	File 131-001 (Z)

MEMORIA DESCRIPTIVA para solicitar

PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por VEINTE años

A nombre de GRAHAM MAGNETICS INC.

entidad norteamericana

establecida en Graham, Texas, Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PARTICULAS METALICAS ACICULARES  
FERROMAGNETICAS"

(Clase Internacional H01F)

401098



Las partículas ferromagnéticas de cobalto y cobalto-hierro han sido conocidas como útiles en calidad de pigmentos registradores, siendo producidas las partículas por un cierto número de procedimientos antiguos. Entre estos procedimientos se incluyen tanto la reducción química directa de cobalto a partir de un óxido como la deposición electrolítica del metal. También se han preparado partículas de cobalto por descomposición térmica de compuestos que contienen cobalto, tales como carbonilo de cobalto y oxalato de cobalto.

10 Las partículas producidas por estas técnicas anteriores no forman un pigmento registrador que tenga características óptimas de registro. El valor sigma (la intensidad de magnetización (M) dividida por la densidad del material) es demasiado pequeño, es decir, generalmente menor que 60 uem/g. Sin embargo, debido a que las partículas anteriormente producidas se oxidan en grado apreciable, y a menudo llevan una revestimiento superficial excesivamente grueso de un polímero, para protegerlas de más oxidación, los valores sigma disminuyen hasta por debajo de la cifra de 60 uem/g.

20 Otra propiedad que es crítica para un medio de registro de alta calidad es su característica de ortogonalidad. La ortogonalidad se define como la relación entre la magnetización remanente ( $M_r$ ) y la magnetización de saturación ( $M_s$ ). Los polvos de cobalto anteriores tienen generalmente cifras de ortogonalidad relativamente bajas para el material a granel

25

401098



o en masa, a saber menores que 0,25.

También se ha preparado polvo de cobalto por reducción directa a partir de hidróxido de cobalto. Las partículas de cobalto son revestidas con un polímero, y en esta  
5 forma presentan una fuerza coercitiva grande. La presencia de excesiva cantidad de polímero sobre las partículas reduce el valor sigma. También reacciona adversamente a veces con el aglutinante del substrato. Además, ha resultado difícil distribuir uniformemente los materiales anteriores de cobalto en partículas sobre el substrato de cinta, y alinear las partículas.  
10

Además, se ha hallado que un cierto número de investigadores han descrito métodos para preparar partículas de cobalto por reducción de una sal de oxalato de cobalto. Por ejemplo, Haines, en la patente EE.UU. 3.574.685, enseña la formación de una sal de cobalto en sulfóxido de dimetilo, y la sub-  
15 siguiente descomposición térmica del oxalato para formar partículas de cobalto.

Como resultado de las dificultades antes mencionadas, las partículas de cobalto metálico no han sido usadas demasiado extensamente como pigmento registrador. En vez de  
20 ello, la industria ha recurrido a los óxidos metálicos tales como óxidos de hierro.

#### Resumen de la invención

Por tanto, la presente invención pretende  
25 de proporcionar partículas magnéticas que contienen cobalto, que

401098



tienen características magnéticas superiores que permiten usarlas como pigmento registrador magnético de alta calidad.

Otro objeto de la invención es proporcionar partículas de cobalto y que contienen cobalto, que se caracterizan por una resistencia mínima a la dispersión en matrices orgánicas, tal como la que sería causada por una excesiva aglomeración entre partículas.

Adn otro objeto de la invención es proporcionar un pigmento registrador a modo de polvo, compuesto por partículas de cobalto o que contienen cobalto ferromagnéticas, esencialmente de dominio único y de forma relativamente uniforme.

Otro objeto de la invención es proporcionar miembros superiores de registro magnético, que tienen como pigmento registrador las anteriores partículas ferromagnéticas de cobalto y que contienen cobalto mejoradas.

Otro objeto de la invención es proporcionar partículas de cobalto que tienen en ellas el metal de aleación suficiente para aumentar marcadamente su resistencia a la oxidación, especialmente en presencia de humedad.

En general, los objetos de la invención se alcanzan proporcionando pequeñas partículas ferromagnéticas de cobalto y que contienen cobalto, de forma uniforme, que no tienden a aglomerarse durante su fabricación, Estas partículas tienen un diámetro típico de 0,02 a 0,5 micras, y una longitud típica

22 ABR. 1972

401098



de 0,02 a 2,0 micras.

Pueden consistir sustancialmente por entero en cobalto, o pueden contener cobalto aleado con otros metales. Se ha hallado que las aleaciones de níquel son particularmente  
5 ventajas. Las partículas reales que a fin de cuentas han de ser dispersadas en un aglutinante tendrán hasta aproximadamente 1 micra de longitud, y a menudo serán segmentos del tipo de cadena, es decir aciculares, consistentes en partículas elementales más esféricas de aproximadamente 0,01 a 0,2 micras de tama-  
10 ño, más ventajosamente de 0,02 a 0,07 micras.

Las mediciones en una muestra a granel de partículas no orientadas que llevan cobalto de la invención, dan coercividades mayores que 400 oersteds, estando comprendidos los valores típicos entre 600 y 1000 oersteds y más. Las  
15 muestras tienen también alta magnetización de saturación, mayor que 60 uem/g. Además, el material en masa está caracterizado por un alto grado de ortogonalidad, por ejemplo relaciones del orden de 0,25 a 0,6.

Así, se ha hallado que las partículas de  
20 cobalto y que contienen cobalto de la invención, tienen propiedades magnéticas y físicas que las hacen especialmente adecuadas como pigmento magnético en miembros de registro magnético. Las ventajas de los miembros de registro no solo son debidas a las características magnéticas de las partículas, antes indi-  
25 cadas, sino que también son debidas al hecho de que las partí-

401098



culas pueden ser orientadas esencialmente en la misma dirección,  
y pueden ser distribuidas en una capa muy fina con una relación  
de estrecha proximidad entre ellas, en un aglutinante sobre un  
substrato. Ello, a su vez, produce características magnéticas  
5 más uniformes en un miembro de registro que incorpore estas par-  
ticulas como pigmento registrador.

El presente procedimiento para producir par-  
ticulas magnéticas puede ser dividido en dos partes básicas. Pri-  
mero, se crea una multiplicidad de particulas de sal de cobal-  
10 to aciculares, descomponibles y muy pequeñas. Luego se revisten  
las particulas de sal con un material orgánico tal como aceite  
de silicea, resina de poli éster acrílico, poliuretano, polia-  
mida, resina epoxídica o similares, y se calienta la atmósfera  
reductora. El material hace mínima la aglomeración o sinteriza-  
15 ción entre particulas.

Las particulas de cobalto o que contienen  
cobalto hechas de esta manera tienden a ser inicialmente bastan-  
te piróforas. Por tanto, se ha de tener cuidado de ponerlas en  
contacto con oxígeno con relativa lentitud. Cuando ésto se  
20 hace así, se forma sobre las particulas un revestimiento super-  
ficial de óxido muy delgado, y retarda el avance de la oxida-  
ción. Se debe entender que este revestimiento de óxido solo  
constituye una pequeña porción de cada particula. En conse-  
cuencia, la particula está compuesta principalmente por cobalto  
25 puro o aleación de cobalto.

401098

22



Las sales que contienen cobalto son pequeñas y aci-  
culares. Según la presente invención, son producidas por un pro-  
cedimiento de precipitación en dos etapas, o sucesivo. Especifi-  
camente, se usa un procedimiento de doble precipitación en el que  
5 primero se precipita un compuesto que tiene el tamaño de parti-  
culas requerido, pero no la forma acicular deseada. Luego se hace  
reaccionar este primer precipitado, para precipitar una sal  
cristalina acicular que puede ser tratada subsiguientemente pa-  
ra proporcionar pequeñas partículas metálicas.

10 El primer precipitado es preferiblemente muy inso-  
luble, y por tanto tiene muy baja concentración en solución.  
El segundo precipitado es también muy insoluble. En consecuen-  
cia, hay poco material en solución para apoyar el crecimiento  
de cristales del segundo precipitado. Como se ha discutido an-  
15 tes, ello permite un crecimiento de cristales aciculares contro-  
lado, y específicamente permite controlar el tamaño dentro de  
límites deseables, por ejemplo de aproximadamente 0,01 a 2 mi-  
cras de diámetro.

Más en particular, se prepara una suspensión fina-  
20 mente dividida que contiene cobalto, tal como el hidróxido o el  
carbonato, mezclando una solución acuosa de hidróxido sódico  
o carbonato sódico con una solución acuosa de una sal de cobal-  
to, tal como cloruro de cobalto.

Luego se hace reaccionar ácido oxálico con la sus-  
25 pensión, formando oxalato de cobalto. Se deben usar temperatu-



401098

ras de precipitación relativamente bajas, por ejemplo 20°C,  
debido a que ello tiende a proporcionar un tamaño de parti-  
culas suficientemente pequeño. Se usa una agitación vigorosa  
para hacer mínima la aglomeración de las partículas de oxa-  
5 lato precipitadas.

Parece que las partículas originales de  
hidróxido (o carbonato) sirven no solo como fuentes de iones  
cobalto, sino también como puntos de nucleación para los  
cristales de oxalato. Con la muy diluida solución resultan-  
10 te de la baja solubilidad, el crecimiento de cristales está  
probablemente limitado por una capa límite alrededor de cada  
cristal, y, especialmente en una suspensión vigorosamente  
agitada, la capa límite es más delgada en los extremos que en  
los costados de estas partículas, promoviéndose así el cre-  
15 cimiento acicular. Además, las partículas originales actúan  
como depósitos de reserva para reemplazar los iones cobalto  
que son captados por los cristales de oxalato.

El procedimiento proporciona la baja  
concentración deseada sin requerir un volumen indebidamente  
20 grande de solución, proporcionando un rendimiento razonable-  
mente grande de la sal de cobalto orgánica. También es im-  
portante el hecho de que las partículas de hidróxido son  
consumidas en el procedimiento, y por tanto no dejan impu-  
rezas en el material final.

25 La precipitación se efectúa a menudo

15.4.72  
FC

22 ABB 1974



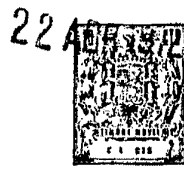
401098

en una mezcla de agua-alcohol, o en otro medio similar reductor de la solubilidad, para reducir la solubilidad del precipitado hasta un nivel que inhiba un crecimiento excesivo de los cristales de oxalato y que facilite el control del tamaño y de la forma de las partículas, mediante la proporción de agua-alcohol. También parece facilitar el control del carácter acicular del oxalato. Se han obtenido resultados excelentes con una mezcla de agua-alcohol 50%-50%, y se han ensayado con buenos resultados mezclas que contienen hasta 90% de alcohol. En muchas circunstancias, es útil el agua sola. También se pueden usar, en vez de alcohol, acetona y otros disolventes solubles en agua. Aparentemente, por razones que no se entienden claramente, se necesita algo de agua para producir cristales de oxalato razonablemente buenos.

En el caso del oxalato de cobalto se han obtenido proporciones entre longitud y diámetro del orden de 10 a 1. Por otra parte, con oxalato de hierro y oxalato de hierro-cobalto, las proporciones de longitud a diámetro son del orden de 3 a 1. Estas partículas se caracterizan además por ser muy pequeñas, por ejemplo con un diámetro tan pequeño como 0,05 micras, y por tener un tamaño relativamente uniforme.

Durante la reducción de los cristales de oxalato a partículas metálicas, preferiblemente se limita la aglomeración entre partículas para mantener las partículas





401098

quido tal como, por ejemplo, un hidrocarburo líquido.

En la selección de sistemas de revestimiento con polímero para uso durante la reducción de un polvo concreto, se ha hallado útil someter el polímero candidato a un ensayo que comprende calentar el polímero, tal como reviste a las partículas metálicas, a una temperatura elevada, por ejemplo 370°C, durante 2 horas, en una atmósfera de nitrógeno. En general, aquellos polímeros que no se evaporan bajo las condiciones del ensayo y dejan residuos mayores que 5% (basado en el peso del polímero original), han resultado ser muy útiles. Los más deseables son aquellos polímeros que se licúan durante la reducción del oxalato y antes de que alcancen su estado final de descomposición. Las poliamidas son particularmente deseables para uso con partículas que llevan cobalto.

El intervalo de material orgánico a descomponer es convenientemente de 1 a 15% en peso del oxalato que se esté reduciendo. Así, se prefiere dejar como residuo una parte muy significativa del polímero, de preferencia aproximadamente 8% o más. Sin embargo, es deseable eliminar la mayor parte del residuo antes del uso. En general, el residuo de descomposición debe ser menor que 5% del contenido de metal del oxalato.

Desde luego, se cree que si no fuera por el uso de tales revestimientos que se han descrito antes no sería

401098

22



5 posible conseguir los grandes valores de ortogonalidad de la invención. Se consiguen valores de ortogonalidad de 0,35 y más usando estos revestimientos durante el procedimiento de sinterización, incluso usando procedimientos de preparación de oxalato anticuados.

10 En la etapa de reducción, las partículas de oxalato revestidas son calentadas hasta una temperatura de aproximadamente 325-410°C, en atmósfera reductora tal como de hidrógeno o hidrógeno-nitrógeno, para reducir el cobalto (o aleación de cobalto) y, al mismo tiempo, sinterizar interiormente el cobalto en cada partícula. Si la temperatura de reducción cae muy por debajo de 330°C, los cristales de oxalato no se descomponen fácilmente. Por otra parte, si la temperatura de reducción excede de 400°C, empieza a tener lugar una sinterización excesiva entre partículas, y los aglomerados resultantes degradan las características magnéticas del material. Se ha hallado que una temperatura de aproximadamente 370°C produce resultados óptimos.

20 Las muestras a granel de partículas de cobalto y partículas de aleación de cobalto no orientadas de la invención presentan unos valores de coercividad y sigma particularmente elevados, y se caracterizan por un alto grado de ortogonalidad. En la práctica, las masas de partículas sin aglomerar presentan coercividades comprendidas desde 400 hasta más de 1000 oersteds. Los valores de magnetización de saturación de

401098



les presentes polvos de ocalto acicular están comprendidos entre 60 y 120 uem/g, lo que es significativamente mayor que los valores correspondientes exhibidos por materiales usuales. Finalmente, los presentes materiales pueden tener una cifra de ortogonalidad tan alta como 0,6. Estos atributos hacen al material especialmente útil como pigmento registrador en miembros de registro de alta calidad.

El nuevo material producido por la presente invención, y en particular aquel material que tiene valores de ortogonalidad mayores que 0,35 y coercividades mayores que 500, tiene una relación plena entre coercividad y temperatura, en comparación con los materiales ferromagnéticos antes existentes.

Los valores de coercividad permanecen en general por encima de 500 a 100°C, y solo disminuyen aproximadamente en 20% en coercividad magnética entre 0°C y 100°C. Cuando tales materiales de la invención han sido incorporados en matrices de polímero, tales como, por ejemplo, las usadas para fijar materiales ferromagnéticos en cintas para registrar datos, los productos resultantes muestran una señal de salida sorprendentemente mayor (registro sinusoidal sin polarizar), por una frecuencia más ancha, que los productos conocidos hasta ahora.

Las mediciones magnéticas con las diversas muestras de la presente solicitud de patente se hicieron en

22 Abr. 1942



401098

un magnetómetro de muestra vibratoria, en el Laboratorio de magnetismo del Departamento de ingeniería eléctrica de la Universidad de Minnesota. En general, se trazaron con cada muestra dos bucles de histéresis: uno con un pico de campo de aproximadamente 1 kilo-oersted, a una frecuencia de campo de 60 Hz, y uno con un campo de aproximadamente 8 kilo-oersted. Midiendo el momento de saturación magnética de la muestra, se puede calcular la fracción de cobalto puro en la mezcla, como sigue:

$$\text{Fracción de cobalto} = 4,7 / (1 + 582 / M_s)$$

donde  $M_s$  es la magnetización de saturación de la muestra, en uem/g.

El níquel es un metal particularmente útil para ser usado en la formación de aleaciones de cobalto según el procedimiento de la invención. Se ha descubierto que el uso de níquel permite preseleccionar con más exactitud las propiedades magnéticas de la aleación. Ello puede ser así porque el níquel se ajusta tan bien en un sistema de retículo de cobalto. En cualquier caso, se forman de manera predecible las aleaciones resultantes de níquel-cobalto. Además, tales aleaciones tienen una resistencia extraordinaria a la degradación con el tiempo. Es decir, tienen una resistencia mejorada a la oxidación, incluso bajo condiciones de calor o humedad. Las aleaciones de níquel que contienen al menos 43%, pero preferiblemente de 60 a 85% de cobalto, son los materiales más ventajosos para uso en muchas aplicaciones de registro magnético.



401098

Para establecer y mostrar más completamente la naturaleza de la presente invención, se presentan los siguientes ejemplos específicos como realizaciones ilustrativas del presente procedimiento y de los productos producidos por el mismo.

Ejemplo 1

Se disuelve en un recipiente una cantidad de 238 g de  $\text{CoCl}_2$ , para formar 1 litro de solución acuosa. Luego se disuelven en un segundo recipiente 100 g de hidróxido sódico, para formar un segundo litro de solución acuosa. Las soluciones de cloruro de cobalto y de hidróxido sódico son mezcladas entre sí, usando una barra agitadora magnética, en un vaso de 4 litros, durante 3 minutos, formando un precipitado de hidróxido de cobalto. Luego se disuelven 135 g de ácido oxálico en un recipiente independiente, formando 1,5 litros de solución acuosa. La solución de ácido oxálico es mezclada concienzudamente con el precipitado de hidróxido de cobalto, durante 5 minutos formando un precipitado de oxalato de cobalto. La mezcla resultante es filtrada en un embudo Buchner y es lavada varias veces con agua. Luego es enjuagada varias veces con acetona, y es secada al aire. Las partículas de oxalato de cobalto resultantes son aciculares (es decir, "con forma de aguja"). Después de esto, se mezclan 0,05 g de aceite polímero de silicona (vendido bajo la marca registrada G.E. RTV910 Diluent) con 0,95 g de las partículas aciculares de oxalato de cobalto, usando el tetrahidrofurano suficiente para



401098

asegurar un revestimiento uniforme del aceite de silicona sobre las partículas. Después, las partículas revestidas son secadas al aire. Luego, las partículas revestidas son cargadas dentro de un tubo de vidrio de 25,4 mm de diámetro en un horno tubular, y son calentadas hasta 360°C en atmósfera de hidrógeno, y mantenidas a esta temperatura durante 1 hora, reduciendo así la sal metálica a cobalto. El material es enfriado luego hasta la temperatura ambiente estando aún en atmósfera de hidrógeno, y es sometido a una purga con argon durante 2 minutos. Luego se lava el producto varias veces con acetona. Se usa un imán para efectuar la separación desde el líquido de lavado, y el material separado es secado al aire. El producto resultante es un polvo intensamente magnético que tiene una coercividad de 705 oersteds, un valor sigma de 82 uem/g y una cifra de ortogonalidad de 0,40.

Las partículas están compuestas principalmente por cobalto, y tienen poco o nada de aceite de silicona sobre sus superficies. Además, las partículas de cobalto son aciculares, con un tamaño medio de partículas de 0,3 micras de diámetro por 1 micra de longitud.

20

Ejemplo 2

Las partículas de cobalto se preparan como se ha descrito en el ejemplo 1, salvo en que los cristales de oxalato de cobalto no están revestidos de aceite de silicona durante su etapa de reducción. Las partículas resultantes de cobalto tienen ahora una coercividad de 313 oersteds, un valor sigma de 101 uem/g,

15.4.72  
FC

401098

22



y una característica de ortogonalidad de solo 0,21.

Ejemplo 3

Una cantidad de 2,0 g de solución epoxídica al 2,5% (5 g de resina epoxídica vendida por Resyn Corporation bajo la marca Resypox 1628, 0,75 g de tetraetilénpen-  
5 tamina) en tetrahidrofurano es mezclada con 0,95 g de oxalato de cobalto preparado según el ejemplo 1, y se añade una cantidad adicional de 2,05 g de tetrahidrofurano para asegurar el revestimiento completo de las partículas de oxalato. Luego se seca al  
10 aire el material revestido. El material revestido es cargado luego en un tubo de vidrio en un horno tubular, es calentado hasta 360°C en atmósfera de argón durante media hora, y es mantenido a 360°C en atmósfera de hidrógeno durante 1 hora. Después de ello, es enfriado hasta temperatura ambiente estando  
15 aún en una atmósfera de hidrógeno, y es sometido a una purga con argón durante 2 minutos, antes de ser lavado varias veces con acetona. Se usa un imán para efectuar la separación del polvo metálico desde el líquido de lavado. Luego se seca el material  
20 al aire. El producto seco tiene una coercividad de 825 oersteds, un valor sigma de 75,5 uem/g, y una característica de ortogonalidad de 0,46. El polvo está compuesto por partículas de cobalto esencialmente puro que llevan poco revestimiento orgánico residual.

Ejemplo 4

25

Una cantidad de 2,0 g de materia prima

22 APR 1962

401098



de caucho de silicona G.E. SE-33 al 2,5%, disuelta en tetrahidro-  
furano, es mezclada con 0,95 g de sal oxalato de cobalto prepara-  
da según el ejemplo 1, y con 2,0 g de tetrahidrofurano, para ase-  
gurar el total revestimiento de las partículas de sal. El material  
5 revestido es secado luego al aire (mezclado). Después de esto, las  
partículas de sal revestidas son cargadas en un tubo de vidrio,  
puestas en un horno tubular, y calentadas hasta 360°C en una at-  
mósfera de argon durante media hora. Luego es mantenido el material  
a esta misma temperatura durante 1 hora, antes de ser enfriado  
10 hasta la temperatura ambiente estando aún en la atmósfera de hidró-  
geno. Tras una purga con argon durante 2 minutos, el material es  
lavado con acetona, usando un imán para efectuar la separación  
de cada líquido de lavado, y es secado al aire. El producto obte-  
nido es un polvo metálico ferromagnético que tiene una coercividad  
15 de 750 oersteds, un valor sigma de 77 uem/g, y una caracterís-  
tica de ortogonalidad de 0,42. El polvo está compuesto por par-  
tículas de cobalto aciculares.

Ejemplo 5

Una cantidad de 238 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
20 es disuelta en un recipiente en 500 ml de alcohol desnaturali-  
zado y 500 ml de agua. También se disuelven 80 g de hidróxido  
sódico en un recipiente independiente, en 500 ml de agua y 500  
ml de alcohol desnaturalizado. Luego se enfría la solución  
hasta la temperatura ambiente. Después de esto, las soluciones  
25 de cloruro de cobalto y de hidróxido sódico son mezcladas entre

401098



si en un vaso de 4 litros, en un mezclador magnético, durante 5 minutos. Durante este periodo se forma en el vaso un precipitado de hidróxido de cobalto. En un vaso independiente se disuelven 135 g de ácido oxálico en 750 ml de alcohol desnaturalizado y 750 ml de agua. La solución de ácido oxálico es mezclada con el precipitado de hidróxido de cobalto durante 5 minutos, formando un precipitado de oxalato de cobalto. El precipitado es filtrado en un embudo Buchner, y la terta de oxalato es lavada con 2 litros de acetona. Luego se vuelve a dispersar el oxalato en 1 litro de acetona, y luego se filtra. La terta húmeda con acetona es mezclada con 75 g de solución al 10% de Estane 5702, un caucho del tipo de poliuretano, fabricado por B.F. Goodrich & Co., en tetrahidrofurano. Esta mezcla es extendida sobre una lámina de polietileno para que seque al aire. La sal de oxalato revestida es cargada luego en una barquilla de aluminio que tiene aproximadamente 407 mm de longitud por 64 mm de anchura y 48 mm de altura. El interior de esta barquilla está dividido en cuatro compartimentos alargados, mediante tres aletas igualmente distanciadas y centradas. La barquilla cargada es puesta en un tubo de acero inoxidable herméticamente cerrado, de 73 mm de diámetro. A su vez, el tubo es puesto en un horno tubular de 76 mm de diámetro y 610 mm de longitud, de manera que la barquilla de aluminio llena esté igualmente distante de cada extremo del horno. Se introduce argon a través del tubo de acero inoxidable, en un caudal de 800 cm<sup>3</sup>/min. Al mismo tiempo, se

401098



aplica calor al tubo de acero inoxidable, y en 1 hora el contenido de la barquilla llega a 360°C. Tras 30 minutos, la atmósfera es cambiada a hidrógeno, que se hace pasar por el tubo es un caudal de 800 cm<sup>3</sup>/min durante un periodo de 2 horas. El tubo de acero

5 inoxidable, con la barquilla de aluminio llena dentro de él, es retirado del horno y enfriado exteriormente con hielo, mientras se mantiene aún la barquilla en una atmósfera de hidrógeno, y se deja que el contenido llegue hasta la temperatura ambiente. Finalmente, se hace pasar por el tubo una purga de argon durante

10 te 10 minutos en un caudal de 800 cm<sup>3</sup>/min. Luego se transfiere el contenido de la barquilla a una bolsa de polietileno llena de argon. Se tiene cuidado de evitar el contacto con el aire, debido a que en este punto el material es extremadamente piróforo. Tras 4 días se practican dos agujeros de alfiler en la

15 bolsa, de manera que el contenido de la bolsa sea expuesto a una concentración de oxígeno que aumenta muy lentamente. Luego se retira el producto de la bolsa, tras otros 4 días.

El producto obtenido resultante es un polvo metálico ferromagnético que tiene una coercividad de

20 813 oersteds, un valor sigma de 86 uem/g, y una característica de ortogonalidad de 0,46. El polvo no es piróforo, y está compuesto por partículas aciculares de cobalto que tienen revestimientos de óxido de cobalto, y que presentan una sinterización entre partículas mínima.

401098



Ejemplo 6

Se preparan cristales de oxalato de cobalto según el ejemplo 5, salvo en que la torta de oxalato de cobalto húmeda con acetona es dividida en 22 tandas de 40 g, conteniendo cada tanda 6,68 g de oxalato de cobalto. Luego se encierra herméticamente cada tanda en una botella de 57 cm<sup>3</sup>, y es almacenada para uso en trabajos subsiguientes. Después de ello, se mezclan con el contenido de una botella 3,5 g de una solución en acetona que contiene 10% de poliuretano vendido bajo la marca registrada Estane 5702 por B.F. Goodrich. Luego se vacía el contenido de la botella sobre una lámina de polietileno, se extiende y se seca al aire. La mezcla es cargada luego dentro de un tubo de vidrio de 25,4 mm de diámetro, en un horno tubular, y es calentada hasta 360°C en atmósfera de argón durante 20 minutos. El material es mantenido a esta temperatura, en argón, durante 25 minutos, y es mantenido durante otros 80 minutos a la misma temperatura en una atmósfera de hidrógeno. Luego se enfría la mezcla en la atmósfera de hidrógeno, hasta la temperatura ambiente, y se somete a una purga con argón durante 2 minutos. El contenido del tubo es vertido luego en una bolsa de polietileno llena de argón, y es encerrado herméticamente. Tras 4 días se practican en la bolsa dos agujeros, de manera que el oxígeno se ponga gradualmente en contacto con el contenido de la bolsa. El material retirado de la bolsa es un polvo ferromagnético que tiene una coercividad de 875 oersteds,

22 ABR 1972

401098



un valor sigma de 84 uem/g, y una característica de ortogonalidad de 0,415. El polvo está compuesto por partículas aciculares ferromagnéticas de cobalto que tienen revestimientos de óxido que lo hacen estable.

5

Ejemplo 7

Una cantidad de 3,5 g de una solución que contiene 5% de poliuretano Estane 5702 y 0,5% de una sílice vendida con la marca registrada HiSil 233, en acetona, es mezclada con el contenido de otra botella del material del ejemplo 6. La mezcla es extendida luego sobre una lámina de polietileno, y es secada al aire. Después de ello es reducida según se describe en el ejemplo 6. El polvo obtenido tiene una coercividad de 500 oersteds, un valor sigma de 97 uem/g, y una característica de ortogonalidad de 0,30.

15

Ejemplo 8

El material de otra botella del ejemplo 6 es secado al aire y tratado según aquel ejemplo, salvo en que se dejan sin revestir las partículas de sal de oxalato de cobalto. El producto obtenido es un polvo compuesto por partículas de cobalto que están sustancialmente sinterizadas entre sí. El material tiene una coercividad de 313 oersteds, un valor sigma de 97 uem/g, y una característica de ortogonalidad de 0,22.

25

Ejemplo 9

Una cantidad de 12,08 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

15.4.72  
FC

22 ABR 1972



401098

y 10,0 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  es disuelta en 50 ml de alcohol desnaturizado y 50 ml de agua, en un recipiente.

También se disuelven 8,0 g de hidróxido  
sódico en 50 ml de alcohol y 50 ml de agua, en un segundo reci-  
5 piente. Las dos soluciones son mezcladas entre sí con un agita-  
dor magnético, durante 2 minutos, a la temperatura ambiente, for-  
mando un precipitado de hidróxido de hierro-cobalto. Luego, una  
cantidad de 13,5 g de ácido oxálico disuelta en 75 ml de alcohol  
desnaturizado y 75 ml de agua es mezclada con el precipitado  
10 durante 2 minutos. La mezcla resultante es filtrada en un embu-  
do Buchner y es lavada varias veces con acetona, y es secada al  
aire. Después de ello se reviste 1,0 g del material con un poliu-  
retano Estane 5702 al 5%, descrito en el ejemplo 6, y se carga  
en un tubo de vidrio de 25,4 mm de diámetro, en un horno tubu-  
15 lar, y se calienta durante 30 minutos a  $360^\circ\text{C}$ , en argón, y lue-  
go se mantiene a  $360^\circ\text{C}$  en hidrógeno durante 90 minutos. Des-  
pués de ello se enfría hasta la temperatura ambiente en hidró-  
geno, y luego se somete a una purga con argón durante 2 minutos.  
El polvo resultante estaba compuesto por partículas estables  
20 de hierro-cobalto, y tenía una coercividad de 750 oersteds, un  
valor sigma de 90 uem/g, y una ortogonalidad de 0,43.

#### Ejemplo 10

Se preparan las tres soluciones siguien-  
tes:

401098



A 20,0 g de metiletilcetona  
0,10 g de lecitina de soja, Yelkins TTS  
B 3,7 g de Estane 5702 Fl, B.F. Goodrich Chemical  
Company

5 10,0 g de metiletilcetona

C 3,7 g de Saran, F 130, Dow Chemical Company  
0,10 g de Versilube F-50, aceite de silicona,  
General Electric Company

12,0 g de metiletilcetona

10 Se prepara como en el ejemplo 5 una canti-  
dad de 17,0 g de polvo acicular de cobalto. El polvo de cobal-  
to es añadido a la solución A mientras se mezcla en un mezclador  
industrial Waring, y se deja reposar esta mezcla durante 17 horas.  
Luego se añade lentamente la solución B, mientras se mezcla en  
15 el mezclador Waring, y la mezcla resultante es vertida en un  
jarro de acero, de 950 cm<sup>3</sup>, que contiene 125 g de bolas de acero  
de 6,4 mm de diámetro. El jarro es tapado y luego es agitado du-  
rante 1,5 horas en un acondicionador de pintura Red Devil, mode-  
lo 5110. Luego se separa la mezcla de las bolas de acero por  
20 cribado y pesada. Por cada 1,0 g de mezcla obtenida, se aña-  
dieron 0,47 g de solución C, bajo la acción del mezclador Wa-  
ring.

La mezcla resultante es aplicada luego  
como revestimiento a una película de politereftalato de eti-  
25 leno de 0,036 mm, con un aplicador de película Bird, y luego es

401098



pasada sobre un imán de barra de 1200 gauss, para conseguir la orientación de las partículas. La película es secada durante 5 minutos a la temperatura ambiente, y luego durante 5 minutos a 100°C. La película revestida es sometida luego a mediciones en un medidor B-H de Research Engineering and Development, Inc., con un campo aplicado de 5000 oersteds. La cinta tenía una coercividad de 1000 oersteds, una característica de ortogonalidad de 0,6, y una magnetización de saturación (Ms) de 2300 gauss. La fracción volumétrica de cobalto en el revestimiento es de 21%. Una cinta usual de óxido de hierro, preparada de la misma manera y con la misma fracción volumétrica de óxido de hierro HR-280 (por Hercules, Inc.) tiene una coercividad de 250 oersteds, una ortogonalidad de 0,66 y un valor Ms de 1025 gauss.

15 Ejemplo 11

Se forma una partícula de níquel-cobalto usando el método descrito a continuación, y las siguientes cantidades de reactivos y disolventes:

20 Solución de NaOH: 2,540 kg en 32,980 kg de agua.

Solución de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CoCl}_2$ : 2,060 kg de la primera sal y 4,790 kg de la última sal en 30 kg de agua.

25 Solución de ácido oxálico: 4,870 kg de ácido en 55,9 kg de  $\text{H}_2\text{O}$ .

22/8/1972



401098

Solución de Resymide 1125: 100 g.


Alcohol añadido a la solución de Resymide: 600 g.

Se prepara una solución acuosa de  $\text{CoCl}_2$ . Se vierte una solución acuosa de hidróxido sódico en la solución de cloruro de cobalto, para formar un precipitado de hidróxido cobaltoso. Usualmente se observa un cambio de color (a púrpura) tras haber añadido el primer 25% de la solución de hidróxido. Tras haber añadido aproximadamente dos tercios de la solución de hidróxido hay un espesamiento de la mezcla, y se debe tener cuidado de evitar el añadir el hidróxido tan deprisa que cualquier porción de la mezcla que se está espesando cese de estar bien agitada durante la adición del resto de la solución de hidróxido. Se continúa la agitación durante un total de aproximadamente 7 minutos desde la iniciación de la adición de hidróxido.

Luego se añade a la suspensión de hidróxido cobaltoso una solución acuosa de ácido oxálico. Esta adición se efectúa durante aproximadamente 90 segundos, durante el cual tiempo la mezcla de suspensión resultante de oxalato metálico adquiere un tinte canela-rosa. Tras la adición, la suspensión es mezclada durante aproximadamente 8,5 minutos más, antes de ser filtrada. La filtración se efectúa convenientemente en un filtro a presión que tiene elementos de papel de filtro en cuatro placas filtrantes de 460 mm de diámetro. El tamaño de poros efectivo del papel es menor que 1 micra.

Se debe hacer observar que el oxalato metálico acicu

22 ABR 1954



401098

lar sometido a filtración no requiere el uso de un coadyuvante de filtración; es decir, el oxalato metálico tiene lo que en la industria del papel se denominaría gran "refinado". No obtura al filtro, y es lo suficientemente poroso para facilitar una rápida y eficaz separación entre las partículas de oxalato y el filtra-  
do. Se cree que esta característica es imputable a la naturaleza acicular de las partículas de oxalato y a una especie de acción de formación de puentes que evita un empaquetamiento demasiado denso de la torta de filtración.

10 El precipitado resultante es lavado dos veces con una mezcla de 25% de acetona en agua. Luego, el precipitado es sometido a tres lavados adicionales, usando acetona en cada caso, y es secado a aproximadamente 30°C, es decir, a aproximadamente la temperatura ambiente.

15 La torta de filtración de oxalato metálico, seca, es puesta en un vaso de 28,5 litros de un mezclador del tipo para alimentos. También se carga en este vaso una solución a base de etanol, que contiene típicamente 100 g de una solución de resina de poliamida disponible en el comercio, vendida  
20 bajo la marca registrada Resymid 1125 por Resyn Corp. Tras un periodo de mezclado de aproximadamente 4 minutos, la suspensión resultante es extendida sobre bandejas de acero inoxidable y es secada con aire en circulación, a aproximadamente 30°C. El material seco es pasado por un tamiz n° 40, y es cargado en siete bandejas  
25 de reactor, de aluminio, que tienen 760 mm por 31 mm por 13 mm

22



401098

de profundidad.

Las bandejas son puestas en un reactor de manera que el contenido de oxalato no esté en contacto con la atmósfera dentro del horno. El reactor es cerrado y está provisto de conexiones para aspirar el caudal de gas de purga, y se purga con nitrógeno durante 2 horas. Luego el gas de purga es cambiado de nitrógeno a una mezcla de 10% de hidrógeno y 90% de nitrógeno, y los calentadores del reactor son ajustados a 382°C. La temperatura se eleva hasta el intervalo de 382-385°C durante un periodo de aproximadamente 3 horas. Tras este periodo inicial de 3 horas, el material es calentado dentro del intervalo de 371-385°C durante 3 horas adicionales. Durante las horas tercera y cuarta de este periodo de 6 horas continúa desprendiéndose una cantidad considerable de CO<sub>2</sub>, procedente de oxalato en descomposición.

Tras un periodo de calentamiento total de 6-6,5 horas, se abre la puerta del horno y se deja que el aire a temperatura ambiente enfríe al reactor. El contenido de las bandejas está aún encerrado en el reactor, y está bajo purga con la mezcla de nitrógeno/hidrógeno. Tras aproximadamente 2 horas de tal enfriamiento, el reactor es retirado del horno y es enfriado por apilamiento en hielo durante aproximadamente 30 minutos, y luego es equilibrado en aire ambiente durante otros 30 minutos.

El gas de purga es cambiado ahora a una



401098

mezcla de 3% de oxígeno y 97% de nitrógeno, y este gas es usado para oxidar lentamente la superficie de las partículas metálicas, dentro del reactor, durante aproximadamente 14 horas.

Tras el periodo de 14 horas de oxidación superficial controlada, el reactor es abierto a la atmósfera, pero usualmente se da al material otras 3 a 4 horas para equilibrar con la atmósfera, antes de ser envasado y encerrado herméticamente en bolsas de polietileno.

El material resultante tiene las siguientes propiedades magnéticas:

Valor sigma ( $\sigma$ )	87
Coercividad ( $H_c$ )	695
Ortogonalidad	0,50
$H_g/H_c$	3,5

En general, tales partículas de níquel-cobalto con coercividad mayor que 500 y una ortogonalidad mayor que aproximadamente 0,4 parecen proporcionar los materiales más estables y deseables para uso en aplicaciones de registro magnético.

Los polvos de cobalto producidos por el procedimiento del ejemplo 11 tienen valores de absorción de aceite de aproximadamente  $0,50 \text{ cm}^3$  de aceite de linaza por gramo de polvo a  $2,00 \text{ cm}^3$  por gramo de polvo. La variación está causada primordialmente por la naturaleza y cantidad de residuo de polímero sobre ellos. Tales materiales tienen también una densidad



401098

aparente global sorprendentemente baja, de aproximadamente 0,15 g/cm<sup>3</sup>.

Ejemplo 12

Aunque las partículas más ventajosas de la invención se preparan dependiendo del uso de las partículas de oxalato formadas según el procedimiento preferido de doble precipitación, las partículas formadas por otros procedimientos también son influenciadas favorablemente por el uso de un método de reducción según el usado en la invención.

Se sigue el procedimiento descrito en la patente EE.UU. 3.574.685, de Haines, para preparar una pequeña partícula de cobalto: una solución de 6 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 75 ml de sulfóxido de dimetilo fué mezclada con una solución de 2,5 g de ácido oxálico en 75 ml de sulfóxido de dimetilo. Luego se añadieron a la mezcla 600 ml de agua, y la mezcla resultante fué agitada por sacudidas durante 24 horas. Después se recuperó con un filtro Buchner un precipitado de oxalato de cobalto. La torta de filtración resultante fué lavada dos veces, cada vez con 100 ml de agua. Luego se lavó la torta de filtración tres veces más, cada vez con 50 ml de acetona.

Tras haber sido secado al aire este precipitado de oxalato de cobalto lavado, se cargó 1 g del material oxalato de cobalto en un tubo de vidrio, y se puso en un horno pequeño. El tubo de vidrio estaba provisto con conexiones apropiadas, para facilitar el transporte del gas de purga

22 ABR 1954  
10 12 5 13  
1954  
10 12 5 13  
1954

401098

a través del mismo.

El material fué purgado con hidróxido durante 5 minutos, y luego fué calentado hasta 355°C durante un periodo de aproximadamente 20 minutos, bajo purga con hidrógeno. Una vez alcanzados los 335°C, fué mantenido durante 3 horas, y luego fué cocido durante un periodo de 50 minutos. Después se interrumpió la purga con hidrógeno, y se usó una purga con nitrógeno durante 20 minutos. Luego se hizo pasar una mezcla sobre el producto, ahora un polvo metálico, durante 3,5 horas:

Se midieron las siguientes propiedades que tenía el polvo resultante.

Valor sigma ( )	137 uem/g
Coercividad ( $H_c$ )	450 oersteds
Ortogonalidad	0,28
$H_s/H_c$	5,9

Ejemplo 13

Se presenta este ejemplo para mostrar la utilidad del revestimiento de resina durante la reducción a alta temperatura de polvos de cobalto preparados por procedimientos distintos del óptimo.

Se preparó un material de cobalto según el método del ejemplo 12. Una muestra del polvo resultante fué mezclada con una solución de resina de poliamida. Esta solución fué preparada a partir de 40 g de un material vendido bajo la marca registrada Resymide 1125, por Resyn Corporation, y 320 g

401098



de alcohol desnaturalizado. Los 0,5 g de solución fueron diluidos con otro gramo de alcohol antes de mezclar con ellos el polvo de cobalto. Tras mezclar, el polvo humedecido fué extendido para secar al aire a aproximadamente 30°C.

5 Se pusieron aproximadamente 0,9 g del material seco en un pequeño tubo de vidrio, y se cargó en un horno en el que fué tratado bajo la siguiente esquema de temperatura-tiempo-purga de gas:

	<u>Purga de gas</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura durante el tiempo</u>
10	Nitrógeno	5 minutos	ambiente
	Hidrógeno	20 minutos	ambiente - 330°C
	Hidrógeno	3 horas	330 - 360°C
	Hidrógeno	30 minutos	enfriando
	Hidrógeno	20 minutos	enfriando

15 Tras ello, el material fué tratado con 3% de oxígeno y 97% de nitrógeno durante un periodo de 3,5 horas, a aproximadamente 25°C.

Las propiedades magnéticas del polvo resultante fueron claramente mejoradas con respecto a las propiedades del polvo del ejemplo 12. La ortogonalidad fué particularmente mejorada.

20	Valor sigma ( )	137 uem/g
	Coercividad ( $H_c$ )	525 oersteds
	Ortogonalidad	0,37
25	$H_s/H_c$	4,3

15.4.72  
FC



Desde luego, se entiende que los anteriores ejemplos están destinados a ser ilustrativos, y que se pueden hacer numerosos cambios en los reactivos, las proporciones y las condiciones aquí expuestas, sin salir del espíritu de la invención, según está definido en las reivindicaciones adjuntas.

La presente solicitud que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América, el 24 de Marzo de 1.971, bajo el número 127.514 y el 22 de Febrero de 1.972, bajo el número 228.387, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para preparar partículas metá-

15.4.72  
FC


401098



licas aciculares ferromagnéticas, que comprenden cobalto, el  
cual procedimiento comprende las etapas de disponer partículas  
aciculares de sal que se puede descomponer y contiene cobalto,  
revestir dichas partículas con un compuesto orgánico, reducir  
5 a metal dichas partículas revestidas, a una temperatura sufi-  
ciente para descomponer dichas partículas revestidas, pero insu-  
ficiente para sinterizarlas entre sí, quedando dicho compuesto  
orgánico sobre las partículas durante un tiempo suficientemen-  
te largo para mantener separadas las partículas con el fin de  
10 hacer mínima la sinterización entre partículas, y enfriar las  
partículas metálicas mientras son mantenidas en una atmósfera  
no oxidante.

2.- Procedimiento según se ha definido  
en la reivindicación 1, donde dicho compuesto orgánico es un  
15 compuesto polímero, igual a de aproximadamente 1 a aproximada-  
mente 15% en peso de dicho oxalato, y donde dicho polímero se  
licúa durante el proceso de descomposición del oxalato y du-  
rante el curso de la descomposición del polímero.

3.- Procedimiento según se ha definido  
20 en la reivindicación 1, donde dicho oxalato es un oxalato de  
níquel-cobalto; donde dicha reducción de dicho metal se efec-  
túa hasta que la ortogonalidad de dicho metal llega a al me-  
nos 0,4 y hasta que la coercividad magnética de dicho metal  
llega a al menos 500; y hasta que el compuesto polímero se  
25 haya degradado hasta igualar a de aproximadamente 8 a 98% de

  
m15.4.72  
FC



974

401098

su peso de revestimiento original.

4.- Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, donde dicho compuesto polímero es una poliamida.

5

5.- Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, y que incluye además las etapas de oxidar de forma controlada las partículas de metal enfriado, de manera que se formen sobre las partículas revestimientos superficiales de óxido que las estabilicen.

10

6.- Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, donde el compuesto orgánico se descompone térmicamente en gran parte, bajo el calor de reducción.

15

7.- Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, e incluyendo la etapa adicional de lavar las partículas en un disolvente adecuado, para eliminar cualquier revestimiento residual de las partículas.

20

8.- Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, donde la sal que contiene cobalto es un oxalato.

25

9.- Procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, donde el compuesto orgánico se elige del grupo que consta de poliamida, poliure-

*MCE*

401098



tano, silano, resina epoxídica, éster acrílico, silico-  
na y polímero de silicona.

10.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PAR-  
TICULAS METALICAS ACICULARES FERROMAGNETICAS.

5

Tal y como se ha descrito en la Memo-  
ria que antecede y para los fines que se han especi-  
ficado.

Esta Memoria consta de treinta y seis  
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 JUL. 1974

P.A.

Alfonso de Eizaburu  
Por Conduct.

mle

24-7-74

VG.D.