

Int. Cl.<sup>2</sup>: C.01 B // G.03 G.



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

404423

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: XEROX CORPORATION

RESIDENCIA: Xerox Square, ROCHESTER, New York

14603, USA.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR

MATERIALES DE FERRITA.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 160.893 del 8.7.71.

MGS.-

404423

30



1 Compendio de la descripción

Un procedimiento para preparar materiales de ferrita, preparando una lechada, de óxidos de metal en un líquido, secar por pulverización la lechada de óxidos de metal de modo que forme perlas de óxido de metal esféricas, y concrecionar las perlas de óxido de metal esféricas de modo que formen perlas de ferrita bajo condiciones que mantienen la forma y la naturaleza de partículas de las perlas.

5 Fundamentos de la invención

10 La presente invención se relaciona en general con electrostatografía, y en particular con un procedimiento para la preparación de materiales de ferrita y con los materiales de ferrita así preparados.

15 Los materiales de ferrita está logrando una importancia constantemente creciente en la industria de la electrónica y en las técnicas electrostatográficas. Su uso como materiales de núcleo magnético de baja conductividad y como materiales portadores para materiales aislantes fotoconductivos, es ya conocido. En breves términos, se puede describir las ferritas en general como compuestos de 20 óxidos magnéticos que contienen hierro como principal componente metálico. Por consiguiente, son ferritas los compuestos de óxido férrico  $Fe_2O_3$ , formados con óxidos metálicos básicos que tienen la fórmula general  $MFeO_2$  ó  $MFe_2O_4$  25 donde M representa un metal monovalente o bivalente, y el hierro se encuentra en el estado de oxidación de +3. A las ferritas se las denomina también ferroespinelas, puesto que poseen la misma estructura cristalina del mineral espinela  $MgAl_2O_4$ . Sin embargo, no todas las ferritas son magnéticas 30 como por ejemplo  $ZnFe_2O_4$  y  $CdFe_2O_4$ . Esta carencia de pro-



404423

1 propiedad magnética se debe a la configuración de la estruc-  
tura de reticulado de la ferrita. Además, algunas ferritas  
tales como la magnetobarita  $BaFe_{12}O_{19}$ , que manifiestan pro-  
piedades magnéticas permanentes, se las denomina ferritas  
5 "duras". Una ferrita "dura" es difícil de magnetizar y des-  
magnetizar y por lo tanto es el tipo de ferrita que resul-  
ta deseable en un imán permanente. Una ferrita "blanda"  
tiene la propiedad opuesta: resulta fácilmente magnetiza-  
ble y desmagnetizable. Cuando más "blando" es el material  
10 de ferrita, tanto mejor se presta para diversos dispositi-  
vos eléctricos en los cuales se debe invertir muy a menudo  
la magnetización por unidad de tiempo. Si se traza las ca-  
racterísticas de una ferrita "dura" y una ferrita "blanda"  
sobre un gráfico en el cual el campo magnético aplicado  
15 constituye el eje horizontal y la magnetización total cons-  
tituye el eje vertical, se obtiene una curva característi-  
ca que se asemeja a una S gruesa que se conoce como lazo  
de histéresis. Una ferrita "dura" tiene un lazo de histé-  
resis ancho y una ferrita "blanda" tiene un lazo de histé-  
20 resis delgado. Puesto que cada recorrido de un lazo repre-  
senta energía perdida, es deseable un lazo angosto en dis-  
positivos en los cuales se debe invertir con frecuencia la  
magnetización.

25 Los materiales de ferrita de principal interés  
en las técnicas electrostatográficas son las ferritas "blan-  
das". Se puede caracterizar además las ferritas "blandas"  
como materiales cerámicos magnéticos, policristalinos, y  
altamente resistivos; de los cuales son ejemplos mezclas  
íntimas de níquel, manganeso, magnesio, cinc, hierro, u  
30 otros óxidos de metal apropiados con óxido de hierro. Al

404423

30



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

hornear o concrecionar las mezclas de óxidos, adoptan una estructura de reticulado particular que gobierna las propiedades magnéticas y eléctricas de la ferrita resultante.

Se conoce la formación y revelación de imágenes sobre la superficie de materiales fotoconductores mediante medios electrostáticos. El procedimiento básico de la formación de imágenes electrostatográficas, según fue descrito por C.F. Carlson en la patente norteamericana nº 2.297.691, involucra aplicar una carga electrostática uniforme a una capa aislante fotoconductiva, exponerla a una imagen de luz y sombra de modo que se disipe la carga sobre las áreas de la capa expuestas a la luz y revelar la imagen latente electrostática depositando sobre la imagen un material electroscópico finamente dividido al cual en la técnica se denomina "matizador". El matizador será normalmente atraído hacia aquellas áreas de la capa que retienen una carga, formando así una imagen de matizador que corresponde a la imagen latente electrostática. Se puede -- transferir entonces esta imagen de polvo a una superficie de soporte tal como papel. Subsiguientemente, se puede fijar permanentemente la imagen así transferida, sobre la superficie de soporte, por ejemplo mediante calor. En vez de la formación de la imagen latente mediante carga uniforme de la capa fotoconductiva y exponer entonces la capa a una imagen de luz y sombra, se puede formar la imagen latente cargando directamente la capa en configuración de imagen. Se puede fijar la imagen de polvo sobre la capa fotoconductiva si se desea eliminar la etapa de transferencia de la imagen de polvo. Otros medios de fijación apropiados, tales como tratamiento con solvente o recubrimiento, pueden ser

404423

30



1 sustituidos para las precedentes etapas de fijación térmica.

5 Se conocen diversos métodos para aplicar las partículas electróscópicas a la imagen latente electrostática que se desea revelar. Uno de los métodos de revelación de acuerdo con lo descrito por E.N. Wise en la patente norteamericana nº 2.618.552, se conoce como revelación en "cascada". En este método, se conduce un material revelador que comprende partículas portadoras relativamente grandes que llevan partículas de matizador finamente divididas electrostáticamente aplicadas como recubrimiento sobre las mismas, hacia la superficie portadora de la imagen latente electrostática y se las hace rodar o caer en cascadas a través de la misma. Se elige de tal manera la composición de las partículas portadoras de modo que se carguen triboeléctricamente a las partículas de matizador con la polaridad deseada. A medida que la mezcla cae en cascada o rueda a través de la superficie portadora de imagen, las partículas de matizador quedan electrostáticamente depositadas y fijadas sobre la porción cargada de la imagen latente mientras que no se depositan sobre las porciones no cargadas o de fondo de la imagen. La mayoría de las partículas de matizador accidentalmente depositadas sobre el fondo, son eliminadas por el portador rodante, lo cual se debe aparentemente a la mayor atracción electrostática entre el matizador y el portador que entre el matizador y el fondo descargado. Se recicla entonces el portador y el matizador en exceso. Esta técnica es extremadamente buena para la revelación de imágenes de copia lineales.

30 Otro método para la revelación de imágenes laten-

404423



1 tes electrostáticas es el procedimiento de revelación con  
"cepillo magnético" descrito por ejemplo en la patente nor-  
teamericana nº 2.874.063. En este método, un material reve-  
lador que contiene partículas de matizador y de portador  
5 magnético es llevado por un imán. El campo magnético del  
imán produce el alineamiento del portador magnético en con-  
figuración similar a un cepillo. Se pone en contacto este  
"cepillo magnético" con la superficie portadora de imagen  
electrostática y las partículas de matizador son atraídas  
10 desde el cepillo hacia la imagen latente por atracción elec-  
trostática. Por lo tanto, se puede proveer una mezcla reve-  
ladora que comprende un material matizador y un material  
portador que consiste en partículas que son magnéticamente  
atraíbles. Por consiguiente, han sido utilizados materiales  
15 de hierro y de ferrita magnética como material portador en  
las técnicas electrostatográficas.

En general, en la revelación en cascada o con  
cepillo magnético, los materiales de núcleo portadores tí-  
picos incluye cloruro de sodio, cloruro de amonio, cloruro  
20 de aluminio y potasio, sal de Rochelle, nitrato de sodio,  
clorato de potasio, circón granulado, silicio granulado,  
metacrilato de metilo, vidrio, bióxido de silicio, munición  
de pedernal, hierro, acero, ferrita, níquel, carborundo y  
mezclas de los mismos. Muchos de éstos y otros portadores  
25 típicos están descritos por L.E. Walkup en la patente nor-  
teamericana nº 2.618.551, L.E. Walkup y otros en la paten-  
te norteamericana nº 2.638.416 y E.N. Wise en la patente  
norteamericana nº 2.618.552. En general, se prefiere un -  
diámetro término medio de las partículas portadoras com-  
30 prendido aproximadamente entre 30 y 1000 micrones para uso

-7 -  
404423



1 electrostatográfico, debido a que en tal caso las partícu-  
las portadoras tendrán suficiente densidad e inercia para  
evitar su adherencia a las imágenes latentes electrostáti-  
cas durante el proceso de revelación en cascada. En la re-  
5 velación con cepillo magnético, los materiales portadores  
de ferrita son partículas en general homogéneas, redondea-  
das o de conformación irregular que tienen tamaños nomina-  
les de partículas menores de aproximadamente 300 micrones y  
más preferiblemente entre aproximadamente 50 y 200 micrones  
10 puesto que esta última gama de tamaños provee optima cali-  
dad de la imagen durante uso prolongado.

En el pasado, los materiales de ferrita han si-  
do en general preparados mediante métodos en seco y en hú-  
medo. El método en seco involucra el mezclado íntimo de  
15 óxidos puros o carbonatos de los constituyentes metálicos  
deseados, y haciendo que la mezcla reaccione a temperatu-  
ras elevadas de modo que forme la estructura deseada. Este  
método requiere intensa molienda con bolillas de los óxidos  
o carbonatos, comunmente dispersados en un líquido, hasta  
20 que se obtiene un grado eficaz de mezclado. Comunmente se  
seca, se granula y se preconcreciona entonces la mezcla de  
modo que forme la estructura deseada, se vuelve a moler pa-  
ra lograr una distribución apropiada de tamaño de las par-  
tículas, se prensa o se compacta con un material aglomeran-  
25 te y finalmente se concreciona o vuelve a hornear a tempe-  
raturas superiores a la temperatura de preconcreción. Este  
método resulta indeseable debido a que da por resultado un  
material de ferrita de un tamaño grande de los cristalitas  
o granos, teniendo un alto coeficiente térmico de permea-  
30 bilidad o baja estabilidad térmica. El método en húmedo in

404423

30



1  
  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

volucra por lo general la formación de una mezcla íntima de los componentes deseados por coprecipitación en solución. Por lo general, se disuelve los componentes bajo la forma de nitratos y se los coprecipita como hidróxidos, carbonatos u oxalatos. Al producto, después de filtración y lavado, se le prehornea, se le vuelve a moler, se le dimensiona, se le compacta con un aglomerante y finalmente se le concreción o rehornea a temperaturas superiores a la temperatura de preconcreción. Este método tiene también la desventaja de que da por resultado materiales de ferrita de tamaño grande de los cristalitas o granos, que tiene alto coeficiente térmico de permeabilidad o menor estabilidad térmica. Ambos métodos en seco y en húmedo tienen la desventaja adicional de que requieren compactación del producto con un aglomerante antes del horneado final, que es una etapa costosa que requiere tiempo y que limita la temperatura de horneado y causa también la aglomeración entre perlas y la adherencia de las perlas a superficies del equipo de concreción.

Se conocen otras técnicas para producir polvo magnético, como por ejemplo preparar una aleación en polvo y desintegrar mecánicamente la aleación hasta formar partículas magnéticas y soplar las partículas magnéticas a través de una llama de un gas reductor a una temperatura suficiente para fundir las partículas en forma esférica, y enfriar y recoger entonces las partículas así obtenidas, de acuerdo con lo descrito en la patente norteamericana nº 2.186.659. Aunque esta técnica permite producir partículas esféricas, se requiere por lo general una corriente de gas protector, tal como hidrógeno o nitrógeno para evitar reac

404423

30



1 ciones indeseadas tales como la oxidación de las partícu-  
las. Además, el producto que proviene de la molienda con  
bolas debe ser formado en bolillas en una llama de gas com-  
primido y atrapar el material en bolillas en un baño líqui-  
5 do. Además, el material formado en bolillas, así producido,  
debe ser en general mezclado en una máquina amasadora con  
un medio aglomerante, tal como una resina artificial, que  
puede solidificarse. Después del secado, se debe comprimir  
el material en una manera apropiada.

10 Han sido descritos diversos métodos para prepa-  
rar una maganeso-cinc-ferrita. Por ejemplo, en la patente  
norteamericana nº 3.567.641 se prepara una mezcla de óxi-  
dos, se preconcreciona la mezcla aproximadamente entre 700  
y 900°C. durante aproximadamente una hora, se muele en hú-  
15 medo la mezcla preconcrecionada con CaO, se prensa el mate-  
rial a la forma deseada y se le concreciona entre 1100 y  
1300°C durante 1 a 4 horas en una atmósfera de bajo conte-  
nido de oxígeno, después de lo cual se le enfría en una at-  
mósfera neutra sustancialmente pura tal como nitrógeno.

20 En la patente norteamericana nº 3.565.806 se produce el ma-  
terial de ferrita proveyendo una mezcla de los óxidos, for-  
mando piezas en bruto de ferrita con dicha mezcla de óxi-  
dos, concrecionando las piezas en bruto de ferrita entre  
1200 y 1300°C durante aproximadamente 4 a 20 horas, y duran-  
25 te la última mitad del periodo de concreción se produce  
esta última en una atmósfera de gas inerte que contiene me-  
nos de 0,2% en volumen de oxígeno, y enfriando entonces las  
piezas en bruto de ferrita, así concrecionadas, hasta una  
temperatura de aproximadamente 300°C en la misma atmósfera  
30 inerte. Sin embargo, ambos procedimientos adolecen de di-

404423

30



1

versas desventajas. Por ejemplo, en la patente norteamericana nº 3.567.641, el procedimiento requiere que el material sea preconcrecionado y luego molido en un húmedo, despues de lo cual se debe prensar en la forma deseada y tambien

5

enfriarlo en una atmósfera neutra sustancialmente pura. En una manera similar, en la patente norteamericana nº 3.565.806

10

es necesario formar piezas en bruto de ferrita con la mezcla de óxido y tambien es necesario enfriar las piezas en bruto de ferrita, asi concrecionadas, en la misma atmósfera inerte. Puesto que los procedimientos anteriormente conocidos para la preparación de ferrita son deficientes en uno o más aspectos, continua existiendo una necesidad de un procedimiento mejorado para la producción de ferrita.

Resumen de la invención

15

Por consiguiente, una de las finalidades de la presente invención es proveer un procedimiento para la producción de ferrita y los resultantes productos, que permite evitar las deficiencias mencionadas más arriba.

20

Otra finalidad de la presente invención es proveer un procedimiento para la producción de ferrita, que permite evitar los problemas de aglomeración mutua entre las perlas de ferrita.

25

Otra finalidad de la presente invención es proveer un procedimiento para la producción de ferrita que evita la adherencia de las perlas de ferrita a superficies del equipo concrecionador.

30

Otra finalidad de la presente invención es proveer un procedimiento para la producción de ferrita que provee mejores particulas de ferrita, de un tamaño deseado, y de una distribución controlada de tamaños.



1

Otra finalidad de la presente invención es proveer un procedimiento para la producción de ferrita que provee mejores partículas portadoras de ferrita que tienen propiedades electrostatográficas más estables.

5

Otra finalidad de la presente invención es proveer un procedimiento para la producción de ferrita, en que se evita la compactación o prensado indeseables de las partículas de perlas secadas por pulverización, con anterioridad a la etapa de concreción.

10

Otra finalidad de la presente invención es proveer un procedimiento para la producción de ferrita, en que se puede preparar los materiales portadores, que tienen una forma sustancialmente esferoidal, sin el uso de un material aglomerante.

15

Otra finalidad de la presente invención es proveer un procedimiento para la producción de ferrita que es superior a los procedimientos conocidos para la fabricación de ferrita.

20

Se logran estas y otras finalidades, en términos generales, mediante un procedimiento que comprende preparar una lechada de óxidos de metal formadores de ferrita en un líquido, secar por pulverización la lechada de óxidos de metal de modo que formen perlas de óxido de metal sustancialmente esféricas que son significativamente más grandes que el tamaño de los materiales de partida de óxido de metal, y concrecionar las perlas de óxido de metal sustancialmente esféricas de modo que formen perlas de ferrita bajo condiciones que mantienen la forma y la naturaleza en partículas de dichas perlas.

30

Se puede elegir los materiales de óxido de metal

404423

30 JUN 1972



1 deseados, primeramente en base a las propiedades de la ferrita deseada. En una forma preferida de poner en práctica la presente invención utilizando un mezclador de alta velocidad, se agrega lentamente los materiales de partida de óxido de metal a un tanque de reserva, mientras se agrega un desfloculante de modo que los sólidos estén continuamente humedecidos. Por lo general, se forma una lechada homogénea y suave después de aproximadamente 10 minutos de agitación, de acuerdo con la capacidad del equipo y el tamaño de la tanda preparada. Si la ferrita terminada debe estar compuesta por varios componentes para el uso como partículas portadoras, resulta por lo general deseable lograr una mezcla íntima de los materiales de partida de óxido de metal mediante este procedimiento de preparación de la lechada. Se puede controlar el grado verdadero de mezclado, así alcanzado, mediante la elección del equipo utilizado y la selección de los parámetros operativos específicos del equipo y/o de las condiciones de la lechada, tales como velocidad de mezclado, tiempo de mezclado, viscosidad y temperatura. Cuando se desea obtener una reducción controlada del tamaño de las partículas durante la operación de mezclado entonces dominará por lo general la elección del equipo. Se puede mezclar los materiales de partida de óxido de metal en forma de una lechada en uno cualquiera de los siguientes tipos de equipo, tales como molienda con bolas, molino de guijarros vibrante, agitador de alta velocidad con rotor y paletas contrarrotativas, mezclador de hélice, dispersador de alta velocidad, y otros equipos mezcladores convencionales. Como alternativa, se puede mezclar en seco los materiales de partida de óxido de metal y combinar la



1 mezcla seca, en un momento posterior, por un medio líquido.  
Después de la operación de formación de la lechada, se pre-  
fiere por lo general tamizar las lechadas antes del secado  
por pulverización, de modo que elimine cualquier partícula  
5 sólida grande que pudiera estar presente y que podría tapo-  
nar el pulverizador.

Para secar la lechada de los materiales de parti-  
da de óxido de metal se puede utilizar un secador por pul-  
verización que esté proyectado ya sea para atomización con  
10 pico pulverizador o atomización con disco de pulverización  
o equivalente. Un tipo de máquina pulverizadora particular-  
mente deseable, es la que constituye esencialmente una hé-  
lice de bombas cerrada que es impulsada por una impulsión  
de velocidad variable y que normalmente se denomina atomi-  
15 zador, disco o rueda rotativos. El sistema total consiste  
en general en un pupitre de control de energía-refrigeran-  
te-lubricación, cables de alimentación, mangueras para -  
transporte de fluido, y una impulsión de motor de veloci-  
dad variable con hélice cerrada. La hélice de alta veloci-  
20 dad utiliza la energía de la fuerza centrífuga para atomi-  
zar la lechada. En general es estrecha la distribución de  
tamaños de partícula que se obtiene con esta máquina pul-  
verizadora. Además, se puede variar las características del  
producto mediante el proyecto del atomizador rotativo, su  
25 velocidad y su posición en la cámara con relación a la en-  
trada de aire. De preferencia, cuando se utiliza el atomi-  
zador rotativo, el secador por pulverización deberá tener  
una configuración de diámetro grande para evitar la adheren-  
cia de las partículas de óxido de metal atomizadas sobre  
30 las paredes de la cámara del secador. Se puede atomizar le

404423

30 JUN 1972



1 chadas de óxidos de metal utilizando picos para dos flui-  
dos, en que la fuerza de atomización es aire bajo presión,  
picos a presión para un solo fluido en que la fuerza de -  
atomización es la presión de la lechada misma arrojada a  
5 través de un orificio, y atomización centrifuga mediante  
una rueda rotativa u otro método apropiado de atomización.  
Las presiones de atomización, o la velocidad de rotación  
en el caso de atomización con rueda, así como los regímenes  
de alimentación de lechada, pueden variarse como control par  
10 cial del tamaño de las partículas. También es posible con-  
trolar el tamaño de las partículas de las perlas de óxido  
de metal secadas por pulverización, variando el porcentaje  
de sólidos en la lechada de alimentación. Se deberá ajustar  
la fuerza de atomización y el régimen de alimentación de  
15 acuerdo con la configuración, tamaño y circulación volumé-  
trica de aire de una determinada cámara de secado a fin de  
que las partículas atomizadas no tomen contacto con las su  
perficies de la cámara de secado cuando todavía estan hú-  
medas. De acuerdo con el procedimiento de la presente in-  
20 vención, se puede variar el porcentaje de sólidos en la -  
lechada de alimentación entre aproximadamente 15,0 y 80,0%  
en peso de óxidos que forman lechada en el medio líquido.  
Si se agrega un material desfloculante a la lechada de óxi  
do de metal, se puede variar la concentración del desflo-  
25 culante entre aproximadamente 0,01 y 2,0% en peso de los  
sólidos de óxido. Aunque existe una considerable libertad  
con respecto a los tamaños de las partículas de óxido de  
metal que se utilizan para la lechada, se prefiere las par  
tículas de óxido de metal que tienen un tamaño término me-  
30 dio de las partículas que es menos de aproximadamente 25 mi

404423



1 crones, para evitar elevados regímenes de sedimentación en  
la lechada. Se ha comprobado que no es necesario agregar  
material aglomerador a la lechada de alimentación para poder  
mantener la forma e integridad de las perlas de óxido de me  
5 tal atomizadas que se forman durante las etapas de secado  
por pulverización y de recolección del procedimiento de la  
presente invención. Se ha comprobado que la eliminación de  
un material aglomerante en la formación de las perlas de  
óxido de metal secadas por pulverización, permite lograr un  
10 material de ferrita más denso y más fuerte después de la  
concreción de las perlas secadas por pulverización. La eli  
minación del material aglomerante de las perlas de óxido  
de metal secadas por pulverización, resulta preferible de  
15 bido a que se ha comprobado que el material aglomerante  
favorece la aglomeración entre perlas o la adherencia de  
las mismas durante la etapa de concreción. Se puede recoger  
las perlas de óxido de metal secadas por pulverización en  
cámaras secadoras de tamaño apropiado. Se ha recogido per  
20 las de óxido de metal secadas por pulverización en una cá  
mara de un diámetro de 76,2 cm. y una altura de 1.83 m.  
con una circulación volumétrica de aire de 7.08 m<sup>3</sup>/min. Con  
un sistema de este tipo se puede mantener un régimen de re  
colección de producto de aproximadamente 13,6 kg/hora. Se  
25 puede secar la misma lechada de óxido de metal en una cá  
mara de un diámetro de 3,66 m y 9,07 m de altura, con una  
circulación volumétrica de aire de aproximadamente 340 m<sup>3</sup>/  
min. Cuando se utiliza este último sistema, se puede mante  
ner un régimen de recolección de producto de aproximadamen  
30 te 181 kg/hora de material de óxido de metal secado por  
pulverización. Se ha comprobado que ambos tipos de sistemas



30 JUN 1972

404423

1 por lo general prolongados tiempos de permanencia. El tipo  
de horno rotativo, como horno de concreción, proveerá por  
lo general una reacción uniforme del producto, un tiempo de  
permanencia compatible y alta capacidad de salida. Cuando  
5 se emplea un horno de concreción del tipo rotativo, se pue  
de agregar medios especiales, tales como un ingrediente ac  
tivador de la fluidez, por ejemplo óxido de aluminio, óxi  
do de circonio u otros materiales en combinación con las  
perlas de óxido de metal, para reducir al mínimo o evitar  
10 la aglomeración entre perlas y la adherencia de las per  
las a la pared del horno. De preferencia, el ingrediente ac  
tivador de la fluidez tendrá aproximadamente el mismo tamaño  
que las perlas de óxido de metal secadas por pulverización,  
debido a que se elimina sustancialmente la aglomeración en  
15 tre perlas y la adherencia de las perlas a la pared del -  
horno. Por lo tanto, si las perlas secadas con pulveriza  
ción tienen aproximadamente 100 micrones, el ingrediente ac  
tivador de fluidez deberá tener tambien aproximadamente 100  
micrones. Además, este ingrediente activador de fluidez  
20 podrá influenciar tambien las propiedades electrostatogra  
ficas del material portador de ferrita. Además, para evitar  
más todavía o reducir al mínimo la adherencia de las per  
las de óxido de metal a las paredes del horno rotativo, se  
podrá emplear un dispositivo raspador individualmente o en  
25 combinación con el ingrediente activador de fluidez. En -  
cualquier caso, la concreción de perlas de óxido de metal  
deberá tener lugar bajo condiciones controladas de modo que  
preserve la forma y la naturaleza en partículas de las per  
las, mientras se provee tambien un tiempo uniforme de per  
30 manencia en el horno de modo que produzca máxima uniformi-

404423

30



1 dad de las perlas y las propiedades deseadas.

5 El horneado de las perlas de óxido de metal se-  
cadas por pulverización, a temperaturas elevadas para in-  
ducir la reacción de los componentes de ferrita, se lleva  
por lo general a cabo entre 1150 y 1600°C. En la práctica  
se podrá utilizar temperaturas más bajas o más altas, lo  
cual estará determinado por el tiempo de tratamiento, los  
materiales de construcción del horno en general disponibles  
la formulación de la ferrita y la resistencia resultante  
10 de la perla horneada. En general, si se hornea a 1100°C  
un material portador de ferrita de níquel-cinc durante me-  
nos de 1 hora, el material portador podrá carecer de resis-  
tencia mecánica y de suficiente permeabilidad magnética.  
Por otra parte, el horneo aproximadamente a 1600°C aplica-  
15 rá por lo general demandas indeseables al equipo de produc-  
ción. Si se elige una baja temperatura de horneado, por  
ejemplo 900°C se requiere por lo general un tiempo mas pro-  
longado de horneo para lograr suficiente reacción en es-  
tado sólido en comparación con la elección de horneo a una  
20 temperatura más alta, por ejemplo 1400 a 1500°C. Esto re-  
sulta particularmente importante con respecto a la resis-  
tencia mecánica resultante del material portador. Para lo-  
grar la respuesta electrostatográfica deseada, que se basa  
en el horneo, es importante la relación entre tiempo de  
25 horneo y temperatura para establecer las mínimas condicio-  
nes de horneo con relación a la resistencia de la perla. Se  
obtiene óptimas propiedades del portador de ferrita elec-  
trostatográfico, con temperaturas de concreción comprendi-  
das aproximadamente entre 1300 a 1400°C con un tiempo de  
30 permanencia de aproximadamente 10 a 60 minutos. La gama pre

404423

30



1 ferida de temperaturas de concreción es aproximadamente  
1150 a 1500°C con un tiempo de permanencia de aproximadamen  
te 10 a 180 minutos, debido a que los materiales de ferrita  
son magnéticos, tienen una estructura de espinela poli-  
5 cristalina, son altamente resistivos, y proveen la máxima  
respuesta electrostatográfica. Se obtienen también propie-  
dades satisfactorias del portador de ferrita electrostato-  
gráfico a temperaturas de concreción comprendidas aproxima-  
damente entre 900 y 1600°C con un tiempo de permanencia de  
10 aproximadamente 5 minutos a 5 horas. En cualquier caso, las  
condiciones de concreción deberán ser suficientes para pro-  
veer la estructura deseada de ferrita de espinela policris-  
talina.

15 La atmosfera de horneado utilizada es también  
importante en el sentido de que influencia el contenido de  
oxígeno y por lo tanto el estado de oxidación de los iones  
de metal que están presentes en la estructura de cristal  
en formación. También en este caso la conductividad del -  
portador de ferrita se ve influenciada por una atmósfera  
20 rica en oxígeno o bien deficiente en oxígeno. Un ejemplo  
de la influencia de la atmósfera de horneado queda clara-  
mente demostrado por la preparación de una ferrita ferrosa-  
férica a partir de óxido férrico. Cuando se hornea el ma-  
terial en una atmósfera oxidante, se obtiene propiedades  
25 magnéticas inferiores mientras que el horneado en una at-  
mósfera reductora apropiada provee propiedades magnéticas  
aceptables.

Se puede utilizar un horno de concreción de cual-  
quier tamaño apropiado en la etapa de concreción del pro-  
cedimiento de la presente invención. Se prefiere los hor-  
30

-19-  
404423

30



1 nos rotativos debido a que en general proveen un tiempo de  
residencia repetible, uniformidad de la reacción del produc  
to, y alta capacidad de salida. Por ejemplo, se puede tratar  
5 con éxito muestras de 100 g de perlas de óxido de metal se-  
cadas por pulverización, de acuerdo con el procedimiento de  
la presente invención, en un horno rotativo tubular de 7,62  
cm. de tamaño de laboratorio. Se puede preconcrecionar -  
muestras de varios kilogramos a temperaturas menores y con-  
crecionarlas con éxito en una planta piloto constituida por  
10 un horno rotativo tubular de un diámetro de 12,7 cm. Se pue  
de tratar lotes de toneladas en un horno rotativo encendi-  
do con gas de un diámetro de 30,5 cm. a regímenes de aproxi  
madamente 11,3 kg/hora de producto y a mayores regímenes  
de salida. Si es deseable la preconcreción, las condiciones  
15 preferidas consisten en preconcrecionar las perlas de 'oxi-  
do de metal secadas por pulverización en un horno rotativo  
aproximadamente entre 900 y 1300°C con un tiempo de perma-  
nencia de aproximadamente 10 a 15 minutos, debido a que es-  
tas condiciones proveen refuerzo y densificación de las -  
20 perlas, lo cual facilita mantener la forma de las perlas,  
y su integridad durante la etapa de concreción final. Este  
procedimiento de concreción provee suficiente tiempo de reac  
ción para asegurar las propiedades electrostatográficas y -  
magnéticas deseadas del material portador de ferrita. Des-  
25 pués de la concreción, un enfriamiento rotativo con un tiem  
po de permanencia de aproximadamente 5 a 10 minutos provee  
por lo general agitación continua de las perlas de ferrita  
durante su transición desde la temperatura de horneado has  
ta la de enfriamiento final. Este método de enfriamiento  
30 reduce al mínimo la aglomeración de las perlas y permite

404423



1 más todavía una descarga uniforme de polvo libremente flui-  
do. Las propiedades electrostatográficas deseadas de los  
materiales portadores de ferrita se ven también influencia-  
das por el régimen de enfriamiento después del horneado.  
5 Se puede variar la permeabilidad magnética, conductividad  
eléctrica y triboelectricidad variando el régimen de enfria-  
miento. Por ejemplo, la resistividad eléctrica disminuye  
en 2 a 3 órdenes de magnitud mediante el enfriamiento rapi-  
do, como por ejemplo un breve período de 2 a 3 minutos.  
10 Se ha comprobado sorprendentemente que es inne-  
cesario mezclar material aglomerante o aditivos, fuera de  
un desfloculante, con la lechada de alimentación de los ma-  
teriales de partida de óxido de metal. Las perlas de óxido  
de metal esféricas secadas por pulverización, formadas sin  
15 aglomerante, inesperadamente mantienen su forma e integri-  
dad durante las etapas de secado por pulverización, recolec-  
ción, clasificación y concreción. La ausencia de material  
aglomerante favorece el procedimiento en el sentido de que  
la lechada es menos apta a taponar orificios de picos bajo  
20 presión y además, lo cual es igualmente importante, la tem-  
peratura de secado no se ve limitada. Es decir, cuando es-  
ta presente un material aglomerante, la temperatura de se-  
cado se ve por lo general limitada para impedir la pérdida  
del aglomerante por oxidación. Además, el uso de temperatu-  
25 ras más altas de secado permite un aumento del régimen de  
alimentación de la lechada al secador por pulverización.  
Sin embargo, si se emplea un aglomerante, puede comprender  
cualquier material filmógeno fugitivo apropiado. Los aglo-  
merantes filmógenos fugitivos típicos incluyen alcohol po-  
30 livinílico, dextrina, lignosulfonatos y metil celulosa.

404423

30



1 De acuerdo con el procedimiento de la presente  
invención se ha comprobado que es favorable el uso de un  
desfloculante con la lechada de óxido de metal. Se puede  
utilizar cualquier desfloculante apropiado. Los desflocu-  
5 lantes típicos incluyen la sal de amonio o de sodio de áci-  
do polimetacrílico, ácido pirogálico, ácido tánico y áci-  
do húmico; y las sales de amonio o de sodio de tripolifos-  
fato y hexametafosfato. Un desfloculante tal como Darvan 7  
que es la sal de sodio de ácido polimetacrílico y que es ob-  
10 tenible de R.T. Vanderbilt Company, en general activa la -  
preparación de una lechada concentrada de óxido de metal  
que tiene un contenido de sólidos de hasta aproximadamente  
80% en peso de agua, en base al peso total de la lechada.  
Además, a pesar de este contenido sólido notablemente ele-  
15 vado, se puede bombear la lechada de alimentación de óxi-  
do de metal hacia el secador por pulverización y atomizar-  
la sin taponamientos en un atomizador con pico de presión  
o con rueda. Además, cuando son deseables perlas de aproxi-  
madamente 50 a 500 micrones, el elevado contenido de sóli-  
20 dos de la lechada de óxido de metal contribuye a lograr  
estos tamaños de partículas. Además la elevada concentra-  
ción de óxidos reduce los requisitos de equipo y de ener-  
gía que son necesarios para formar las partículas.

25 Se puede utilizar cualquier material matizador  
electroscópico pigmentado o teñido, que sea apropiado, con  
los materiales portadores de ferrita producidos de acuerdo  
con el procedimiento de la presente invención. Materiales  
matizadores típicos incluyen: goma de copalco, goma de san-  
dáraca, colofonia, resina de cumaronaindeno, alfalto, gil-  
30 sonita, resinas de fenolformaldehído, resinas de fenolfor

404423

30



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

maldehido modificadas con colofonia, resinas metacrílicas resinas de poliestireno, resinas de polipropileno, resinas de epoxi, resinas de polietileno y mezclas de las mismas. El material matizador particular que se debe emplear depen de evidentemente de la separación de las partículas de matizador con respecto a los materiales portadores de ferrita en la serie triboeléctrica. Según es sabido en esta técnica, debe existir suficiente separación para permitir que el matizador se adhiera electrostáticamente a la superficie del portador. Entre las patentes que describen composiciones de matizador electroscópico, se encuentran las patentes norteamericanas nº 2.659.670 de Copley; 2.753.308 de Landrigan; 3.079.342 de Insalaco, patente norteamericana reconcedida 25.136 de Carlson y patente norteamericana nº 2.788.288 de Reinfrank y otros. En general, estos materiales matizadores tienen un diámetro término medio de las partículas comprendido aproximadamente entre 1 y 30 micrones. En términos generales, se obtiene resultados satisfactorios cuando se emplea aproximadamente 1 parte de matizador con aproximadamente 10 a 200 partes en peso de portador.

Se prefiere materiales portadores de ferrita de níquel-cinc y de manganeso-cinc, producidos de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, debido a que tienen propiedades triboeléctricas que varían entre 8 y 40 microcoulombs/g. de matizador de acuerdo con el matizador específico utilizado. En general, el valor triboeléctrico de los portadores de ferrita disminuye a medida que aumenta la cantidad de óxido de hierro que está presente. El aumento del contenido de hierro más allá de la cantidad

404423-0



1        estequiométrica de 2 moles por cada mol de metal bivalente  
y el horneado a temperaturas superiores a 1200°C incluye  
la formación de hierro bivalente. La presencia de hierro  
bivalente y trivalente produce un aumento de la conductivi-  
5        dad eléctrica de los materiales de ferrita. Por lo tanto,  
se puede controlar dentro de amplios límites la cantidad  
de hierro bivalente que se forma y la conductividad de la  
ferrita así como el fondo deseado de la imagen latente elec-  
trostática revelada resultante. Por lo tanto, un material  
10        portador de ferrita que tiene alta conductividad eléctrica  
provee por lo general una imagen latente electrostática  
revelada que tienen bajo fondo.


En general, la capacidad de mantener magnéticamen-  
te un material portador de ferrita, del tipo de ferrita  
15        de níquel-cinc, en una configuración de cepillo magnético,  
disminuye a medida que disminuye la relación entre níquel y  
cinc en la composición. Para las diversas condiciones de  
horneado se observa una significativa pérdida de la permea-  
bilidad magnética para relaciones entre níquel y cinc meno-  
20        res de aproximadamente 0,3. En evaluaciones de máquinas -  
electrostatográficas, se comprueba que el material porta-  
dor de ferrita de níquel-cinc provee óptima respuesta elec-  
trostatográfica cuando en las formulaciones de la ferrita  
está presente una relación molar entre níquel y cinc de  
25        aproximadamente 0,3 o mayor. Además, las ferritas represen-  
tadas por  $M_1M_2Fe_xO_4$  preparadas de acuerdo con el procedi-  
miento de la presente invención, tienen satisfactorias pro-  
piedades electrostatográficas cuando se las emplea como -  
portadores para reveladores electrostatográficos cuando  $M_1$   
30        y  $M_2$  comprenden aproximadamente 0,1 a 0,9 mol de óxido de



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

metal, según se ha descrito más arriba, y  $M_1$  y  $M_2$  totalizan 1,0, mientras que x comprende aproximadamente 1,4 a 4,0 moles de hierro. Todos los portadores de ferrita manifiestan permeabilidad magnética apropiada para funcionamiento con cepillo magnético cuando se los concreciona durante aproximadamente 5 minutos a 5 horas a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 900 y 1600°C.

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, es posible formar perlas de óxido de metal de forma esférica secadas por pulverización, atomizando y secando una lechada de materiales de partida de óxido de metal sin la adición de un material aglomerante. Por consiguiente, este procedimiento evita el requisito convencional de mezclar un material aglomerante, tal como una resina artificial con una lechada de óxido de metal para formar perlas de óxido de metal que retienen su forma de partículas y su integridad después del secado por pulverización, antes de la concreción, y también durante la concreción de las perlas de óxido de metal secadas por pulverización, para convertirlas a ferritas. Además, este procedimiento evita la etapa de prensar o compactar las mezclas de óxido de metal antes de la concreción. Además, se puede utilizar temperaturas de horneado comprendidas aproximadamente entre 900 y 1600°C al concrecionar las perlas de óxido de metal secadas por pulverización sin sustancial aglomeración entre perlas, puesto que no se emplea material aglomerante. Este procedimiento permite también el almacenamiento de las perlas de óxido de metal secadas por pulverización antes de su concreción sin problemas de aglutinación, fractura de perlas, o pérdida significativa de propiedades físicas, qui

404423 30 

1 micas y mecánicas. Además se evita sustancialmente la adhe-  
rencia de perlas a las superficies del equipo de concre-  
ción. Los materiales de ferrita producidos de acuerdo con  
este procedimiento han demostrado poseer mejor uniformidad  
5 del tamaño de las partículas y mejor distribución de los  
tamaños de las partículas. Se ha comprobado que la unifor-  
midad de los tamaños de las partículas, que se pueden obte-  
ner mediante el procedimiento de la presente invención, -  
provee materiales portadores de ferrita que poseen propie-  
dades que son extremadamente deseables cuando se los utili-  
za en procedimientos de revelación electrostatográfica. Es-  
te provee además rendimiento económico y simplicidad en  
la producción de materiales de ferrita. Este procedimien-  
to evita los problemas de aglomeración y de taponamiento  
15 en equipos de tratamiento, que son comunes en el caso de -  
métodos convencionales para preparar materiales de ferrita.  
También elimina restricciones impuestas a métodos conven-  
cionales para preparar materiales de ferrita. Es capaz de -  
producir materiales de ferrita de un tamaño extremadamente  
20 pequeño de las partículas y materiales de ferrita de un  
tamaño deseado. Este procedimiento resulta particularmente  
ventajoso para preparar materiales de ferrita comprendidos  
aproximadamente entre 50 y 500 micrones. Finalmte, se pue-  
de emplear este procedimiento para formar materiales de fe-  
25 rrita de diversas composiciones y características.

Descripción de las formas preferidas de llevar a la prác-  
tica la presente invención

Los siguientes ejemplos definen, describen y  
comparan mejor métodos, que sirven de ejemplo, para prepa-  
30 rar materiales de ferrita de acuerdo con el procedimiento



404423

1 de la presente invención. Las partes y porcentajes son en  
 peso a menos que se indique lo contrario. Los ejemplos ex-  
 cepto los ejemplos testigo, están destinados a ilustrar las  
 5 diversas formas preferidas de poner en práctica la presen-  
 te invención.

En los siguientes ejemplos, la unidad utilizada  
 para el secado por pulverización es Bowen Tower Laboratory  
 Spray Dryer producido por Bowen Engineering Incorporated  
 North Branch, Nueva Jersey. Esta unidad tiene un colector  
 10 con cámara inferior y un solo colector ciclónico. Este co-  
 lector con cámara tiene un diámetro de 76,2 cm. y la altu-  
 ra de la cámara vertical es 1,83 m. La atomización con pico  
 tiene lugar hacia arriba con una máxima altura del trayec-  
 to vertical de las partículas de aproximadamente 2,44 m.  
 15 Se calienta el aire entrante mediante encendido directo con  
 gas.

EJEMPLO 1

Utilizando un dispersador de alta velocidad se  
 prepara una lechada de alimentación de óxido de metal en  
 20 polvo y agua, que comprende aproximadamente 4000 g de apro-  
 ximadamente 64,5% de óxido de hierro férrico, que tiene  
 un tamaño de partículas de aproximadamente 1 micrón, apro-  
 ximadamente 12,8% de óxido de cinc que tiene un tamaño de  
 partículas de aproximadamente 0,1 micrón, y aproximadamen-  
 25 te 22,7% de óxido de manganeso que tiene un tamaño de par-  
 tícula de aproximadamente 1 micrón o menos, y aproximadamen-  
 te 1700 g de agua. Como aglomerante se agrega a la lechada  
 de óxidos aproximadamente 2% en peso de Elvanol 51-05, que  
 es un alcohol polivinílico obtenible de E. I. DuPont Co. A  
 30 la mezcla de lechada de óxidos se agrega aproximadamente

404423 30



1 65 ml de una solución aproximadamente al 25% de Darvan 7,  
que es la sal sódica de un ácido polimetacrílico obtenible  
de R.T. Vanderbilt Company. La mezcla de lechada contiene  
aproximadamente 70% en peso de sólidos. Se tamiza la lecha  
5 da utilizando tamices de 20 mallas. Se alimenta esta lecha  
da al secador por pulverización con un régimen de alimenta  
ción comprendido aproximadamente entre 145 y 225 ml/minu  
tos, una temperatura de entrada del aire de secado de apro  
ximadamente 274°C, y una temperatura de salida de aproxima  
10 damente 160°C. El tipo de atomizador es un pico para dos -  
fluidos y la fuerza de atomización es aproximadamente 0,984  
kg/cm<sup>2</sup> de presión de aire. Se obtienen perlas de óxido de  
metal esféricas, secadas por pulverización que tienen un  
tamaño de partícula término medio de aproximadamente 100  
15 micrones. Sin embargo, se observa que se llega a producir  
taconamiento de los picos. Se atribuye el taponamiento de  
los picos a la presencia del material aglomerante alcohol  
polivinílico en la lechada de alimentación. Además, la tem  
peratura de entrada del aire está limitada debido a la pre  
20 sencia del material aglomerante.

#### EJEMPLO 2

Utilizando un dispersador de alta velocidad se  
prepara una lechada de alimentación de óxidos de metal en  
polvo y agua, que comprende aproximadamente 4000 g de apro  
25 ximadamente 64,5% de óxido de hierro férrico que tiene un  
tamaño de las partículas de aproximadamente 1 micrón, apro  
ximadamente 12,8% de óxido de cinc que tiene un tamaño de  
partícula de aproximadamente 0,1 micrón, y aproximadamente  
22,7% de óxido de manganeso que tiene un tamaño de partícu  
30 la de aproximadamente 1 micrón o menos, y aproximadamente

404423 30



1 1700 g. de agua. A la mezcla de lechada de óxido se agrega  
aproximadamente 2% en peso de Elvanol 51-05, que es un al-  
cohol polivinílico obtenible de R.T. Vanderbilt Company. La  
mezcla de lechada contiene aproximadamente 70% en peso de  
5 sólidos. Se tamiza la lechada utilizando tamices de 20 ma-  
llas. Se alimenta entonces esta lechada al secador por pul-  
verización a un régimen de alimentación comprendido aproxi-  
madamente entre 530 y 640 ml/min. una temperatura de entra-  
da del aire de secado de aproximadamente 271°C y una tem-  
peratura de salida de aproximadamente 143°C. El tipo de ato-  
mizador es un pico para 2 fluidos y la fuerza de atomiza-  
ción es aproximadamente 0,844 kg/cm<sup>2</sup> de presión de aire.  
Se obtiene perlas de óxido de metal esféricas secadas por  
pulverización con un tamaño termino medio de las partículas  
15 de 100 micrones. Sin embargo, se observa que se produce ta-  
ponamiento de los picos. Se atribuye el taponamiento, de los  
picos a la presencia del material aglomerante alcohol poli-  
vinílico en la lechada de alimentación. La temperatura de  
entrada del aire está también limitada debido a la presencia  
20 del material aglomerante a fin de impedir la oxidación del  
material aglomerante y por lo tanto la superficie del techo  
y del núcleo de la cámara del secador están húmedas y las  
perlas están insuficientemente secadas.

EJEMPLO 3

25 Se repite el ejemplo 1 con la excepción de que se  
omite el material aglomerante alcohol polivinílico. Se man-  
tienen iguales todas las demás condiciones. Se comprueba  
que se obtiene perlas de óxido de metal esféricas secadas  
por pulverización de aproximadamente 100 micrones. Se com-  
prueba también que los picos no se taponan. Además, en un  
30

404423 30 

1 subsiguiente ensayo en que se utiliza las mismas condicio-  
nes que en el presente ejemplo, se aumenta la temperatura  
de entrada del aire de secado hasta aproximadamente 482°C  
permitiendo así una disminución del tiempo de tratamiento  
5 mediante el aumento del régimen de alimentación de la le-  
chada.

EJEMPLO 4

Se repite el ejemplo 2, con la excepción de que  
se omite el material aglomerante alcohol polivinílico. Se  
mantienen iguales todas las otras condiciones, con la ex-  
cepción de que se aumenta la temperatura de entrada del ai  
re de secado hasta aproximadamente 482°C y la temperatura  
de salida hasta aproximadamente 204°C. Se comprueba que se  
obtiene perlas de óxido de metal esféricas secadas por pul-  
15 verización de aproximadamente 100 micrones. Se comprueba  
tambien que los picos no se taponan e igualmente que, las  
superficies de techo y de núcleo se encuentran secas y las  
perlas están secas.

EJEMPLO 5

20 Con una ferrita de níquel-cinc, preconcrecionada  
a 1200°C, se prepara una lechada de alimentación de óxidos  
de metal en polvo y agua, que comprende aproximadamente -  
3000 g. de aproximadamente 70,3% de óxido de hierro férri-  
co, aproximadamente 9,3% de óxido de cinc y aproximadamen-  
25 te 20,4% de óxido de níquel, y aproximadamente 1000 g de  
agua y se muele hasta un tamaño de partículas de menos de  
5 micrones utilizando un dispersador de alta velocidad. A  
la mezcla de la lechada de óxidos se agrega aproximadamen-  
te 100 ml de una solución aproximadamente al 25% en peso  
30 de Darvan 7, que es la sal sódica de un ácido polimetacri



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

lico obtenible de R.T. Vanderbilt Company. La mezcla de la lechada contiene aproximadamente 73% en peso de sólidos. Se tamiza la lechada utilizando tamices de 20 mallas. Se alimenta entonces la lechada al secador de pulverización a un régimen de alimentación comprendido aproximadamente entre 330 y 380 ml/min. una temperatura de entrada del aire de secado de aproximadamente 502°C y una temperatura de salida de aproximadamente 204°C. El tipo de atomizador es un pico para dos fluidos y la fuerza de atomización es aproximadamente 0,844 kg/cm<sup>2</sup> de presión de aire. Se obtiene perlas de óxido de metal más densas y más esféricas, secadas por pulverización, que tienen aproximadamente 100 micrones. Los picos no se taponan. Las superficies del secador están secas. Las perlas recogidas en la cámara del secador son un polvo seco libremente fluido.

EJEMPLO 6

Con materiales preconcrecionados a 1200 °C y utilizando un dispersador de alta velocidad, se prepara una lechada de alimentación de óxidos de metal en polvo y agua que comprende aproximadamente 3.000 g de aproximadamente 63,0% de óxido de hierro férrico que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 1 micrón, aproximadamente 26,4% de óxido de cinc que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 micrón, y aproximadamente 10,6% de óxido de níquel que tiene un tamaño de partícula de hasta 10 micrones, y aproximadamente 750 g. de agua. A la mezcla de la lechada de óxido se agrega aproximadamente 100 ml de una solución aproximadamente al 25% en peso de Darvan 7, que es la sal sódica de un ácido polimetacrílico obtenible de R.T. Vanderbilt Co. Se tamiza la mezcla de la

404423

30



1 lechada empleando tamices de 20 mallas. Se alimenta enton-  
ces la lechada al secador por pulverización a un régimen  
de alimentación comprendido aproximadamente entre 210 y 240  
ml/min. una temperatura de entrada del aire de secado de  
5 aproximadamente 338°C y una temperatura de salida de apro-  
ximadamente 182°C. El tipo de atomizador es un pico para  
dos fluidos y la fuerza de atomización es aproximadamente  
0,844 kg/cm<sup>2</sup> de presión del aire. Se obtiene perlas de óxi-  
do de metal más densas y más esféricas, secadas por pulve-  
10 rización, de aproximadamente 100 micrones. No se observa  
taponamiento de los picos. Las superficies del secador es-  
tán secas. Las perlas recogidas en la cámara de secador son  
un polvo seco libremente fluido.

EJEMPLO 7

15 Con un material preconcrecionado a 1200°C y uti-  
lizando un dispersador de alta velocidad, se prepara una  
lechada de alimentación de óxido de metal en polvo y agua  
que comprende aproximadamente 3000 g de aproximadamente  
70,3% de óxido de hierro férrico que tiene un tamaño de  
20 partícula de aproximadamente 1 micrón, aproximadamente 9,3%  
de óxido de cinc que tienen un tamaño de partícula de apro-  
ximadamente 0,1 micron y aproximadamente 20,4% de óxido de  
níquel que tiene un tamaño de partícula de hasta 10 micro-  
nes, y aproximadamente 1000 g. de agua. A la mezcla de la  
25 lechada de óxido se agrega aproximadamente 100 ml de una-  
solución aproximadamente al 25% en peso de Darvan 7 que es  
la sal sódica de un ácido polimetacrílico obtenible de R.T.  
Vanderbilt Company. La mezcla de la lechada contiene apro-  
ximadamente 73% en peso de sólidos. Se tamiza la lechada  
30 utilizando tamices de 20 mallas. Se alimenta entonces esta

404423<sup>30</sup>



1 lechada al secador por pulverización a un régimen de ali-  
mentación comprendido aproximadamente entre 330 y 380 ml/  
min. una temperatura de entrada del aire de secado de apro-  
ximadamente 502°C y una temperatura de salida de aproxima-  
5 damente 204°C. El tipo del atomizador es un pico para dos  
fluidos. Se obtiene perlas de óxido de metal densas y es-  
féricas, secadas por pulverización, que tienen aproximada-  
mente 130 micrones. Las perlas recogidas en la cámara del  
secador son un polvo seco libremente fluido. Los análisis  
10 de los productos secados por pulverización, de los ejemplos  
1 a 7, se llevan a cabo con porciones estadísticamente mues-  
treadas. Los análisis incluyen examen microscópico y análi-  
sis de tamices. Se comprueba que sustancialmente no se pro-  
duce rotura de las perlas no concrecionadas en ninguna de  
15 las subsiguientes operaciones de manipulación, classifica-  
ción, tamizado y alimentación, aún en ausencia de material  
aglomerante en las perlas secadas por pulverización. Según  
resulta evidente, estos resultados ejercen un efecto sobre  
todas las otras etapas de tratamiento, permitiendo así la  
20 reciclación de perlas no horneadas secadas por pulveriza-  
ción al secado de pulverización, y permitiendo una liber-  
tad más amplia de condiciones operativas en la etapa de hor-  
neado.

EJEMPLO 8

25 Se dispone perlas de óxido de metal secadas por  
pulverización, preparadas de acuerdo con el procedimiento  
del ejemplo 1, en un horno rotativo con encendido directo  
por gas, que tiene un diámetro interno de 38,1 cm. y una  
longitud de aproximadamente 3,81 m. El régimen de alimenta-  
30 ción al horno rotativo es de aproximadamente 45,4 kg/hr.

404423



1 Se intenta la operación continua con una temperatura, en  
el extremo de alimentación del horno rotativo de aproxima-  
damente 900°C y una temperatura en el extremo de descarga  
del horno rotativo de aproximadamente 1400°C. Se observa  
5 que se produce inflamación de las perlas y que resulta di-  
fícil de mantener durante el horneado las condiciones de  
equilibrio, tales como el tiempo deseado de permanencia  
de las perlas en el horno rotativo, debido a la adherencia  
de las perlas a las paredes del horno. También resulta di-  
10 fícil establecer un lecho continuamente móvil de las per-  
las en el horno sin disponer una barra raspadora en el hor-  
no. Igualmente se observa que el producto de ferrita en el  
extremo de descarga del horno rotativo no es en su totali-  
dad un polvo en partículas libremente fluido y que preva-  
15 lece aglomeración entre perlas. Se supone que la oxidación  
del material aglomerante puede ser la base de la adherencia  
de las perlas a las paredes del horno rotativo y de la aglo-  
meración entre perlas.

EJEMPLO 9

20 En el horno rotativo descrito en el ejemplo 8,  
se dispone perlas de óxido de metal secadas por pulveriza-  
ción, preparadas de acuerdo con el procedimiento del ejem-  
plo 3. Todas las demás condiciones operativas son sustan-  
cialmente las mismas. Se observa que se puede mantener con  
25 más facilidad las condiciones de equilibrio. Se observa  
una aglomeración entre perlas y adherencia de las perlas  
a las paredes del horno, entre pequeñas y moderadas.

EJEMPLO 10

30 En el horno rotativo descrito en el ejemplo 8,  
se dispone perlas de óxido de metal secadas por pulveriza-

404423



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

ción, preparadas de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 4. Todas las demás condiciones operativas son sustancialmente las mismas, con la excepción de que al horno rotativo se agrega partículas de óxido de aluminio que tienen un diámetro de aproximadamente 19,0 mm. Se observa una aglomeración entre perlas y adherencia de las perlas a las paredes del horno que son solamente pequeñas. Se puede mantener un lecho de perlas que se mueve sustancialmente en forma continua sin raspado sobre las paredes del horno rotativo. La adición del óxido de aluminio facilita la circulación del lecho de ferrita, impide la aglomeración entre perlas y la adherencia de las perlas a las paredes del horno.

EJEMPLO 11

En el horno rotativo descrito en el ejemplo 8, se dispone perlas de óxido de metal secadas por pulverización preparadas de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 7. Todas las demás condiciones operativas son sustancialmente las mismas, con la excepción de que con las perlas de óxido de metal se incluye partículas de óxido de aluminio que tienen un diámetro de aproximadamente 100 a 130 micrones. Se comprueba que se puede mantener sustancialmente las condiciones de equilibrio. Se observa una aglomeración entre perlas y adherencia de las perlas a las paredes del horno que son solamente pequeñas. Se puede mantener un lecho de perlas que se mueve sustancialmente en forma continua sin raspado de las paredes del horno rotativo. Se deduce de esto que la adición del óxido de aluminio facilita la circulación del lecho de ferrita, impide la aglomeración entre perlas y la adherencia de perlas a las paredes del horno.



1                    Se observa que la adición del óxido de aluminio  
de un tamaño de partícula menor reduce también al mínimo  
la fractura de perlas de ferrita.

EJEMPLO 12

5                    En el horno rotativo descrito en el ejemplo 7,  
se dispone perlas de óxido de metal secadas por pulveriza-  
ción, preparadas de acuerdo con el procedimiento del ejem-  
plo 7. Todas las demás condiciones operativas son sustan-  
cialmente las mismas, con la excepción de que con las per-  
10 las de óxido de metal se incluye partículas de óxido de -  
circonio que tienen un diámetro de aproximadamente 100 a  
130 micrones. Se comprueba que se puede mantener sustan-  
cialmente condiciones de equilibrio. Se observa aglomera-  
ciones de perlas y adherencia de las perlas a las paredes  
15 del horno que son solamente pequeñas. Se puede mantener  
un lecho de perlas que se mueve sustancialmente en forma con-  
tinua sin raspado de las paredes del horno rotativo. De es-  
to se deduce que la adición del óxido de circonio facili-  
ta la circulación del lecho de ferrita, impide la aglomera-  
20 ción entre perlas, la adherencia de perlas a las paredes  
del horno, y reduce al mínimo la fractura de perlas de fe-  
rrita. Además, el óxido de circonio aumenta ventajosamente  
la conductividad de la ferrita.

25                    Utilizando los valores de las densidades de cuer-  
po de 1570 kg/m<sup>3</sup> para las perlas de óxido de metal no hor-  
neadas del ejemplo 7 y de 2499 kg/m<sup>3</sup>, para las perlas de  
óxido de metal horneadas del ejemplo 11, se calcula que el  
encogimiento diametral término medio, como resultado del  
horneado, es aproximadamente 14%. Para tamizar las perlas  
30 horneadas se utiliza tamices Rotex de 177 y 77 micrones. No

404423<sup>30</sup>



1

se encuentra problemas significativos para tamizar las perlas horneadas.

5

Aunque en los precedentes procedimientos para producir materiales de ferrita mediante el procedimiento de la presente invención, que han servido de ejemplo, han sido mencionados materiales y condiciones específicas, se los debe considerar simplemente como ilustrativos de la presente invención. Hay otros materiales de ferrita, solventes, sustituyentes y procedimientos, como los enumerados más arriba, que se pueden emplear en lugar de los mencionados en los ejemplos, con resultados similares.

10

15

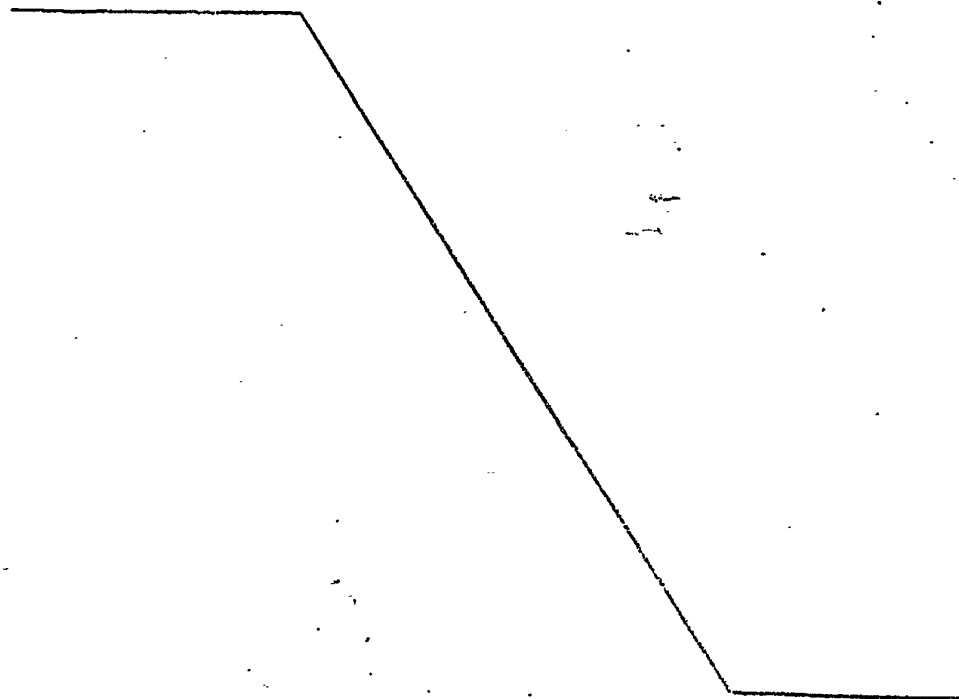
Los entendidos en esta materia podrán imaginar otras modificaciones de la presente invención, después de la lectura de esta descripción. Se les debe considerar como incluidas dentro del alcance de la invención.

20

25

30

En resumen, la patente de invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:





REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
1. Un procedimiento para producir materiales de ferrita, que comprende preparar una lechada de óxido de metal formadores de ferrita en un líquido, secar por pulverización dicha lechada de dichos óxidos de metal formadores de ferrita de modo que forme perlas de óxido de metal sustancialmente esférica, y concrecionar dichas perlas de óxido de metal sustancialmente esféricas para formar perlas de ferrita mientras se mantienen la forma esférica y la naturaleza en partículas de las perlas.

15  
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye agregar un desfloculante a dicha lechada de dichos óxidos de metal formadores de ferrita antes de dicho secado por pulverización de dicha lechada.

20  
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en que se agrega dicho desfloculante a dicha lechada de dichos óxidos de metal formadores de ferrita a una concentración de aproximadamente 0,01 a 2,0% en base al peso de dichos óxidos de metal.

25  
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que dicho desfloculante es la sal sódica de ácido polimetacrílico.

30  
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que se agrega una mezcla seca de dichos óxidos de metal formadores de ferrita a dicho líquido en dicha etapa de preparar dicha lechada de dichos óxidos de metal formadores de ferrita.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye tamizar dicha lechada de dichos óxidos de metal formadores de ferrita antes del secado por pulve-



404423

1 rización de dicha lechada de dichos óxidos de metal forma-  
dores de ferrita.

5 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-  
ción 1, en que dicha lechada de dichos óxidos de metal for-  
madores de ferrita tienen contenidos sólidos de aproxima-  
damente 15,0 a 80,0% en base al peso total de dicha lecha-  
da.

10 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-  
ción 1, en que dichas perlas de óxido de metal sustancial-  
mente esféricas tienen un tamaño término medio de las par-  
tículas comprendido aproximadamente entre 50 y 500 micro-  
nes.

15 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-  
ción 1, que incluye suspender dicha lechada de dichos óxi-  
dos de metal formadores de ferrita en un gas hasta que di-  
cho líquido es desprendido por evaporación.

20 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1, que incluye agregar un ingrediente activador de  
la fluidez a dichas perlas de óxido de metal formadores de  
ferrita antes de la concreción de dichas perlas de óxido  
de metal.

25 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 10, en que dicho ingrediente activador de la flui-  
dez es sustancialmente del mismo tamaño que dichas perlas  
de óxidos de metal formadores de ferrita.

30 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1, que incluye preconcrecionar dichas perlas de óxi-  
do de metal formadores de ferrita a una temperatura com-  
prendida aproximadamente entre 900 y 1300°C durante aproxi-  
madamente 10 a 15 minutos.

A handwritten mark or signature in the bottom left corner, consisting of a circle with a stylized symbol inside.

404423<sup>30</sup>



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye concrecionar dichas perlas de óxido de metal formadores de ferrita a una temperatura comprendida aproximadamente entre 900 y 1600°C durante aproximadamente 5 minutos a 5 horas.

14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye concrecionar dichas perlas de óxido de metal formadores de ferrita a una temperatura comprendida aproximadamente entre 1150 y 1500°C durante aproximadamente 10 a 180 minutos.

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye concrecionar dichas perlas de óxido de metal formadores de ferrita a una temperatura comprendida aproximadamente entre 1300 y 1400°C durante aproximadamente 10 a 60 minutos.

16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye concrecionar dichas perlas de óxido de metal formadores de ferrita en una atmósfera reductora.

17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye enfriar dichas perlas de ferrita, con agitación continua, durante aproximadamente 5 a 10 minutos.

18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que dichas perlas de ferrita comprenden ferrita de níquel-cinc.

19. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en que dicha ferrita de níquel-cinc comprende una relación molar entre níquel y cinc de por lo menos aproximadamente 0,3.

20. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en que dicha ferrita de níquel-cinc, compren-



404423<sup>30</sup>



1

de aproximadamente 0,1 a 0,9 moles de níquel, aproximadamente 1 a 0,9 moles de cinc, y aproximadamente 1,4 a 4,0 moles de hierro.

5

21.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que dichas perlas de ferrita comprenden ferrita de manganeso-cinc.

10

22. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, en que dicha ferrita de manganeso-cinc comprende aproximadamente 0,1 a 0,9 moles de manganeso, aproximadamente 0,1 a 0,9 moles de cinc, y aproximadamente 1,4 a 4,0 moles de hierro.

15

23. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicha lechada de óxidos de metal formadores de ferrita se encuentran sustancialmente libre de material aglomerante.

20

24. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR MATERIALES DE FERRITA.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 30 junio 1.972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

30

