

417695

-9



Int. Cl. ² : <u>CO1G, H01F</u>

417695

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

RESIDENCIA: No. 1 Ebisujima-cho 5-cho, Sakai-shi, Osaka-
fu, JAPON.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE -
FERRITA DEL TIPO DE PLUMBITA MAGNETICA.

Prioridad: Patente n.º del.....
aRr.

417695-9



1 Esta invención se refiere a un nuevo y mejorado pro-
cedimiento para la preparación de ferrita, especialmente de
ferrita del tipo de plumbita magnética.

5 La producción de ferrita se ha llevado a cabo antes
de ahora mezclando las materias primas, calcinando la mezcla
resultante, pulverizando el material calcinado, moldeando el
polvo resultante y sinterizando el producto moldeado. Como
una de las materias primas, se utilizan algunas sales de ba-
rio y estroncio, pero su uso práctico e industrial ha sido
10 restringido a sus carbonatos. El sulfato bórico y el sulfato
de estroncio se encuentran en la naturaleza como componentes
principales de la barita y de la celestita y son asequibles a
bajo precio de coste. Por consiguiente, sería muy provechoso
poder ser utilizados estos minerales como tales. Sin embargo,
15 se requiere una temperatura elevada (v.g. superior a 1400°C)
en la calcinación de los minerales con cualquier componente
férico. Además, durante la calcinación se producen gases
perjudiciales como SO₂. Por estas razones, se han convertido
en los carbonatos, por ejemplo por tratamiento con un agente
20 reductor adecuado para reducir los sulfatos a los correspon-
dientes sulfuros, disolución de estos últimos en agua y des-
pués adición de un carbonato alcalino con lo que precipitan
los carbonatos correspondientes que a continuación se someten
a calcinación.

25 Por otra parte, se utiliza óxido férrico o cual-
quier otro compuesto de hierro como otra de las materias pri-
mas en el procedimiento conocido. Sin embargo, cuando el con-
tenido de impurezas, como sulfatos y cloruros, es bastante
grande, no pueden ser utilizados en la industria.

30 Un objetivo fundamental de esta invención es propon



417695

1 cionar un procedimiento mejorado para la producción de ferri-
ta, en el que un sulfato de bario o un sulfato de estroncio,
especialmente cualquier mineral que contenga como componente
principal sulfato de bario o sulfato de estroncio, es sometido
5 do a calcinación sin conversión previa en el correspondiente
carbonato. Otro objeto de esta invención es proporcionar un
procedimiento mejorado para la producción de ferrita, en el
que puede utilizarse óxido férrico o cualquier otro compuesto
de hierro aunque contenga una cantidad bastante grande de im-
10 purezas. Otro objeto de esta invención es proporcionar un pro-
cedimiento mejorado para la producción de ferrita, en el que
la calcinación puede efectuarse dentro de un amplio intervalo
de temperatura, especialmente a temperatura baja, al mismo
tiempo que se evita la generación de cualquier gas desfavo-
15 rable como el SO_2 . Estos y otros objetos se pondrán en eviden-
cia a los expertos en la técnica a la que pertenece esta in-
vención mediante la descripción anterior y posterior.

El procedimiento de esta invención consiste en cal-
20 cinar una mezcla constituida por un compuesto de sulfato, un
compuesto de hierro y un compuesto alcalino y lavar la mez-
cla calcinada con agua para dar un material ferrítico.

Como compuesto de sulfato, puede utilizarse el sul-
fato bórico y/o el sulfato de estroncio en forma pura o impu-
ra. El sulfato de bario y el sulfato de estroncio pueden em-
25 plearse solos o en combinación. Además, parte de los mismos
puede ser sustituida por un compuesto de plomo. Cuando se em-
plea en forma impura, puede ser un mineral que contenga por
lo menos uno de los compuestos sulfato de bario o sulfato de
estroncio como componente principal. Son ejemplos de los mi-
30 nerales más favorables la barita y la celestita, debido a su

417695

- 9 AGO 1977



1 alto contenido en sulfato bórico o en sulfato de estroncio y
a la disponibilidad de los mismos a bajo precio.

5 En el caso de utilizar cualquier mineral, se pre-
fiere pulverizar este último para formar un polvo fino antes
de la calcinación, con objeto de aumentar su reactividad. El
tamaño de partícula de este polvo puede ser habitualmente in-
ferior a 2 micras, preferiblemente de 1 a 2 micras. Cuando se
desea, el polvo puede ser lavado con agua o con una solución
acuosa ácida para reducir el contenido en impurezas.

10 Como compuesto de hierro, puede utilizarse el óxi-
do férrico o cualquier compuesto de hierro convertible en el
primero por pirólisis. Son ejemplos de compuestos de hierro
convertibles en óxido férrico por pirólisis el oxihidróxido
de hierro (geotita), el nitrato de hierro, el oxalato de hie-
15 rro, etc. El más preferido es el óxido férrico. El compuesto
de hierro puede contener impurezas como sulfatos y cloruros,
debido a que éstas pueden ser fácilmente eliminadas en forma
de sales alcalinas en el transcurso de las operaciones de es-
ta invención. Antes de su empleo, es favorable pulverizar.

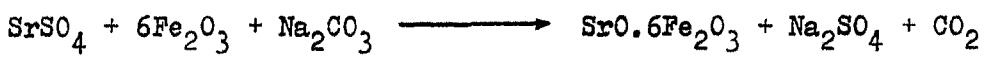
20 Como compuesto alcalino, puede emplearse un óxido
alcalino tal como un óxido de metal alcalino (v.g. óxido só-
dico, óxido potásico, óxido de litio) o cualquier compuesto
alcalino convertible en óxido por pirólisis. Como ejemplos
de compuestos alcalinos convertibles por pirólisis se encuen-
25 tran los carbonatos de metales alcalinos, bicarbonatos de me-
tales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, nitratos de
metales alcalinos, sales de metales alcalinos de ácidos orgá-
nicos como los formiatos y acetatos de metales alcalinos, etc.
Estos compuestos alcalinos pueden utilizarse solos o en com-
30 binación. Entre ellos, se prefieren los compuestos de sodio,

417695

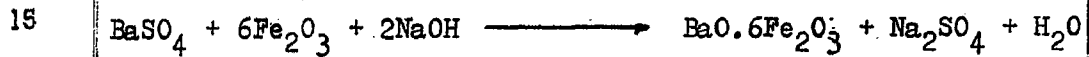


1 especialmente el carbonato sódico, el bicarbonato sódico y el
hidróxido sódico, debido a que son relativamente baratos. In-
5 cluso, se prefiere pulverizar el compuesto alcalino en partí-
culas de un tamaño de alrededor de 200 mallas o menos o disol-
verlos en agua de manera que la reacción pueda transcurrir un-
formemente con una mayor reactividad.

10 Cuando, por ejemplo, se utiliza sulfato de estron-
cio, óxido férrico y carbonato sódico, puede considerarse que
la reacción que se produce en la etapa de calcinación es la
siguiente:



Además, por ejemplo, cuando se utiliza sulfato bári-
co, óxido férrico e hidróxido férrico, puede considerarse que
la reacción transcurre así:



15 Como se deduce de los esquemas de reacción anterior-
res, el compuesto de sulfato y el compuesto de hierro pueden
emplearse en una relación de 1:8-14, calculada como número de
átomos de bario y/o estroncio en el primero y átomos de hie-
20 rro en el último.

El compuesto alcalino puede utilizarse en la propor-
ción teórica con respecto al compuesto de sulfato y variarse
adecuadamente con el contenido de impurezas como sulfatos y
cloruros en el compuesto de hierro. Sin embargo, desde un pun-
25 to de vista práctico, la cantidad de compuesto alcalino no
está necesariamente asociada al cálculo teórico y es recomen-
dable emplearlo en una proporción ligeramente inferior a la
teórica para obtener un material de ferrita con característi-
cas magnéticas superiores, especialmente cuando se desea pro-
30 ducir ferrita de estroncio. Así, las características magnéti-



417695

1 cas del material de ferrita pueden ser favorable y apropiada-
mente controladas regulando la cantidad de compuesto alcalino
a utilizar, es decir la cantidad de compuesto de sulfato que
permanece en el producto resultante sin haber reaccionado.

5 En cualquier caso, sin embargo, la cantidad de compuesto alcali-
lino no debe ser inferior al 50 % del valor teórico, ya que
la presencia de una cantidad demasiado grande del compuesto
de sulfato da lugar a una reducción de las características
magnéticas del material de ferrita.

10 Por otra parte, la presencia de una cantidad exce-
siva del compuesto alcalino no causa ninguna perturbación y
es bastante eficaz para que la reacción transcurra fácilmen-
te. En el caso de utilizar sulfato bórico como compuesto de
sulfato, es especialmente recomendable emplear un exceso de
15 compuesto alcalino. Además, el sulfato bórico y el sulfato de
estroncio tienen tendencia a permanecer sin reaccionar cuando
la calcinación se efectúa a una temperatura relativamente ba-
ja. Estos sulfatos que no han reaccionado se convierten fácil-
mente en los correspondientes carbonatos cuando se tratan con
20 un exceso del compuesto alcalino en la etapa de pulverización
en mojado, que puede realizarse después de la calcinación.

25 Además, la calcinación con una cantidad excesiva del compues-
to alcalino da lugar a la conversión de las impurezas que con-
tienen las materias primas, como sílice y alúmina, en un si-
licato alcalino y en un aluminato alcalino que pueden ser fá-
cilmente eliminados por lavado con agua. Así, en esta inven-
ción pueden utilizarse incluso materias primas con un eleva-
do contenido en impurezas. Sin embargo, desde el punto de vis-
30 ta económico y de eficiencia operativa, se prefiere que el
compuesto alcalino se encuentre en una proporción no superior



417695⁻⁹

1 a dos veces la cantidad teórica.

En la puesta en práctica del procedimiento de esta invención, las materias primas se mezclan primero uniformemente. La mezcla puede efectuarse en estado seco o en estado húmedo (es decir, en forma de pasta).

La calcinación de la mezcla uniforme resultante puede realizarse habitualmente a una temperatura de 400 a 1400°C, preferiblemente de 800 a 1350°C.

Después la mezcla calcinada se pulveriza de la forma convencional, preferiblemente en estado húmedo.

El lavado posterior de la mezcla pulverizada con agua se efectúa para separar el sulfato alcalino y el cloruro alcalino que pueda contener. Por lo tanto, el lavado se realiza habitualmente hasta que el contenido en impurezas es inferior al 0,1 % en peso. En la práctica, es posible reducir el contenido de impurezas a menos de 0,01 % en peso.

El polvo de ferrita lavado es después moldeado en una forma apropiada y a continuación sinterizado por un método convencional para producir un imán permanente.

Cuando se desea, puede incorporarse a la mezcla, antes y/o después de la calcinación, un modificador de las características magnéticas. Como ejemplos de estos modificadores citaremos los siguientes: PbO , PbF_2 , $PbSiO_3$, Bi_2O_3 , B_2O_3 , H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$, NaF , SiO_2 , $SrSO_4$, $SrCO_3$, SrO , $CaSO_4$, $CaCO_3$, CaF_2 , CaO , $BaSO_4$, $BaCO_3$, BaO , Al_2O_3 , $Sr_3(PO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, etc. Estos modificadores pueden utilizarse solos o en combinación, en una cantidad no superior a alrededor del 4 % del peso del imán obtenido finalmente.

Las realizaciones prácticas y actualmente preferi-

9 AGO 1979



417695

1 das de esta invención están indicadas ilustrativamente en los
siguientes ejemplos, donde los porcentajes se dan en peso.

EJEMPLO 1

5 Se pulveriza una celestita procedente de España
(SrSO_4 95,42 %, BaSO_4 1,34 %, CaSO_4 0,62 %, SrCO_3 0,63 %, CaCO_3 0,54 %, Fe_2O_3 0,51 %, SiO_2 0,86 %, Al_2O_3 0,15 %) para
formar un polvo de un tamaño de partícula inferior a 2 micras.
10 El óxido férrico en polvo (138,6 g) que se obtiene como sub-
producto en la pirólisis de una solución acuosa de cloruro de
hierro en aire para recuperar ácido clorhídrico y que contie-
ne 97,9 % de Fe_2O_3 y 0,7 % de Cl y carbonato sódico anhidro
en polvo (pureza, 99,5 %) (17 g) se agregan a la celestita
pulverizada (28,1 g) y la mezcla resultante se combina íntima-
15 mente en estado seco. La mezcla resultante se carga en una va-
sija, se calienta al aire a 1300°C durante una hora y después
se enfría. La masa solidificada se tritura para formar un pol-
vo con un tamaño de partícula de unos 3 mm o menos y se añade
agua (500 ml). Después la mezcla se pulveriza en un molino de
20 bolas para formar partículas con un tamaño de una micra apro-
ximadamente y se filtra. Después de agregar agua (2000 ml), la
pasta resultante se agita y filtra, seguido de secado para
obtener un polvo fino de ferrita del tipo de plumbita magné-
tica (150,9 g), en la que el contenido en sodio es de 0,04 %.
25 El polvo se mezcla con agua para formar una pasta que se mol-
dea por compresión en un campo magnético, se seca y se sin-
teriza a 1280°C durante una hora para obtener un material de
ferrita magnético.

30 Las características magnéticas de este material son
las siguientes: densidad de flujo magnético residual (Br)
4050 gauss; fuerza coerciva (βHc), 3350 oersteds; producto

417695

9 AGO



1 de energía máximo (BH_{max}), $4,1 \times 10^6$ gauss-oersteds.

EJEMPLO 2

5 Se carga en un molino de bolas un sulfato bórico co-
 mercial en polvo ($BaSO_4$ 97,70 %, $SrSO_4$ 1,81 %, $BaCO_3$ 0,20 %, Na_2O 0,05 %, H_2O 0,25 %) (35,1 g) y se mezcla con óxido fé-
 rrico (pureza, 98,1 %) (140 g) y carbonato sódico anhidro
 (pureza, 99,5 %) (19,3 g). La mezcla resultante se moldea en
 10 bolas de 15 mm de diámetro, se carga en una vasija y después
 se calienta a $1300^\circ C$ durante 2 horas. Después de enfriar, se
 machacan las bolas y se mezclan con agua caliente ($80^\circ C$)
 (600 ml), un polvo fino de fluorita (0,2 g) y óxido de bismu-
 to (0,15 g), seguido de pulverización para formar un polvo de
 un tamaño de 1 a 2 micras. Se agrega agua al polvo y la mezcla
 15 resultante se agita. El líquido que sobrenada se separa por de-
 cantación. Se repiten las operaciones anteriores hasta que no
 se detecta ingrediente alcalino en el líquido que sobrenada.
 El lodo resultante se mezcla con pasta y se moldea por un pro-
 ceso húmedo de moldeo en prensa en campo magnético. El pro-
 ducto moldeado se sinteriza a $1250^\circ C$ durante 45 minutos para
 20 dar un material de ferrita magnético.

Las características magnéticas de este material son
 las siguientes: densidad de flujo magnético residual (Br),
 4020 gauss; fuerza coerciva (βH_c), 2300 oersteds; producto de
 energía máxima (BH_{max}), $3,8 \times 10^6$ gauss-oersteds.

EJEMPLO 3

25 Se mezcla sulfato de estroncio ($SrSO_4$ 97 %, $BaSO_4$
 1,8 %) (13,4 g) con un polvo fino de un mineral mixto de sul-
 fato de estroncio-carbonato de estroncio procedente de Argen-
 tina ($SrSO_4$ 55,8 %, $SrCO_3$ 40,5 %, $CaCO_3$ 2,0 %, $BaSO_4$ 0,4 %,
 30



1 SiO₂ 0,8 % ; Fe₂O₃ 0,3 %, Al₂O₃ 0,20 %) (13,4 g) y se añaden
a la mezcla óxido férrico comercial (pureza, 99,3 %)
5 (136,7 g) e hidróxido sódico (9,5 g). La mezcla resultante
se combina en un molino seco y se calienta a 1000°C durante
una hora. Después de enfriar, la mezcla se tritura en esta-
do húmedo, se lava con agua y se seca para dar un polvo fi-
no de ferrita de estroncio. El polvo se moldea y sinteriza
10 como en el Ejemplo 1, para obtener un material de ferrita
magnética que presenta características similares a las del
material de ferrita magnético obtenido en el Ejemplo
1.

El polvo antes obtenido de ferrita de estroncio
puede ser utilizado para la preparación de un artículo mag-
nético plástico, por ejemplo mezclando el mismo con caucho y
15 materiales plásticos y solidificando la mezcla resul-
tante.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Un procedimiento para la preparación de ferrita
del tipo de plumbita magnética, que consiste en calcinar una
mezcla constituida por un compuesto de sulfato seleccionado
entre el grupo formado por sulfato de bario y sulfato de es-
troncio, un compuesto de hierro seleccionado entre el grupo
25 formado por óxido férrico y compuestos de hierro convertibles
en aquél por pirólisis y un compuesto alcalino seleccionado
entre el grupo formado por óxidos alcalinos y compuestos al-
calinos convertibles en óxidos por pirólisis y lavar la mez-
cla calcinada con agua.

30 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-

ME

417695⁹ APT



- 1 de el compuesto de sulfato es barita.
3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto de sulfato es celestita.
- 5 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto de hierro es óxido férrico.
- 5 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto alcalino es una sal sódica.
6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde la sal sódica es carbonato sódico.
- 10 7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto alcalino es hidróxido sódico.
8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la calcinación se realiza a una temperatura de 400 a 1400°C.
- 15 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde la calcinación se realiza a una temperatura de 800 a 1350°C.
10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la mezcla se encuentra en estado seco.
- 20 11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la mezcla calcinada se pulveriza antes del lavado.
12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde la pulverización se realiza en estado húmedo.
- 25 13. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto de sulfato y el compuesto de hierro se utilizan en una relación de 1:8-14, calculada como número de átomos de bario y/o estroncio en el primero y número de átomos de hierro en el último.
- 30 14. Se reivindica por último como objeto sobre el

MG

417695

9 AGO



1

que ha de recer la patente de invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FERRITA DEL TIPO
DE PLUMBITA MAGNETICA".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecano-
grafiadas.

Madrid, 9 de Agosto de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30

ME