



418329

P.- 54.966
RCA 66,078

418329

F.E. 14-7-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:	<i>G11C; G11B</i>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de RCA CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York,
N.Y. 10020, Estados Unidos de Amé-
rica.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FERRITAS
MAGNETICAS ACICULARES MEJORADAS, PARA USO EN
LA FABRICACION DE CINTAS DE GRABACION MAGNETI
CA" (Clase Internacional G11c)

17.4.74
MCM



418329

Esta invención se relaciona con ferritas magnéticas aciculares mejoradas. Más particularmente, esta invención se relaciona con ferritas magnéticas aciculares que tienen estabilidad en almacenamiento mejorada y con las cintas de grabaciones magnéticas preparadas de las mismas.

5

La cinta de grabación magnética que emplea como el material magnético, partículas del óxido gama-férrico acicular modificado con cobalto se ha reconocido como teniendo excelentes propiedades magnéticas, superiores a aquellas de los óxidos férricos aciculares no modificados. Sin embargo, tiene la desventaja de que su estabilidad durante el almacenamiento no ha sido completamente satisfactoria. Las propiedades magnéticas de dichas cintas cambian con el tiempo particularmente cuando se almacenan a temperaturas elevadas, y algunas porciones de la información grabada en estas cintas puede deteriorarse a través de un período de uno o dos años. Esto ha limitado el uso del óxido-férrico acicular modificado con cobalto para las cintas de grabación magnéticas y se ha buscado desde hace mucho tiempo una manera para estabilizar estos materiales.

10

15

20

Se ha encontrado que ciertas ferritas, es decir los óxidos de hierro aciculares se contiene tanto zinc como cobalto en ciertas cantidades y en ciertas proporciones y que se han reducidas hasta una escala específica de contenido de hierro divalente, tienen propiedades magnéticas excelentes.

25

27.8.73

418329



La estabilidad durante el almacenamiento de estos materiales se mejora con respecto a los óxidos de hierro magnéticos modificados con el cobalto solo. Las ferritas magnéticas presentes, tal y como se define en la presente y las cintas de grabación a partir de las mismas, por lo tanto, tienen una duración en almacen más prolongada que las cintas de óxido de hierro modificadas con cobalto ya conocidas.

Los óxidos de hierro reducidos, aciculares modificados con zinc y cobalto, que se ha encontrado que tienen estabilidad mejorada contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento molar de óxido de cobalto, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento molar de óxido de zinc, siendo la cantidad molar de zinc presente por lo menos igual a la cantidad molar de cobalto presente y en donde el producto de ferrita contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 22 por ciento en peso de hierro divalente. Las ferritas preferidas tienen un porcentaje molar más elevado de zinc que de cobalto y aquellas particularmente preferidas tienen un contenido de óxido de zinc de aproximadamente 7 por ciento molar o mayor.

Estas ferritas aciculares modificadas con cobalto y zinc de preferencia se preparan mezclando las partículas de óxido de hierro acicular con una solución que contiene tanto iones de cobalto como de zinc, precipitando los compuestos de cobalto y de zinc hacia las partículas de óxido de hierro aci-

27.8.73

418329



5 cular en las cantidades requeridas y horneando las partículas resultantes en presencia de un agente reductor. Los iones de cobalto y de zinc se difunden de esta manera hacia las partículas de óxido de hierro acicular sin destruir su acicularidad y los iones férricos se reducen a iones ferroso hasta la cantidad deseada. Otros métodos conocidos usados para preparar partículas de óxido de hierro aciculares modificadas con cobalto pueden también emplearse añadiendo un compuesto de zinc apropiado además del compuesto de cobalto.

10 Apropiadamente, una solución de un compuesto de cobalto soluble en agua tal como cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, acetato de cobalto y semejante, se mezcla con un compuesto de zinc soluble, v.gr., una sal de zinc semejante en solución. Se añade amoníaco hasta
15 que se obtiene una solución cristalina cuando se añaden las partículas de óxido de hierro acicular de preferencia partículas aciculares que tienen de aproximadamente 0.05 a 2 micrones de longitud y que tienen una relación de longitud a anchura de por lo menos 2:1, de preferencia 4:1 o mayor.

20 Los óxidos de ferrita apropiados pueden obtenerse comercialmente como HR350 de Hercules Powder Company y M02035 de Pfizer Company. Se pueden preparar también otros óxidos de gama-hierro, óxido de alfa-hierro y óxidos de hierro hidratados. Los últimos se deshidratan antes de la adsorción
25 de los cationes.

27.8.73

418329



La mezcla se agita vigorosamente para mantener una suspensión de las partículas de óxido de hierro mientras que se calienta para evaporar el amoníaco. Los cationes se precipitan como hidróxidos y son adsorbidos uniformemente en las

5 partículas de óxido de hierro. La agitación se continúa durante un período de tiempo suficiente para depositar las cantidades requeridas de zinc y de cobalto. Esto puede supervisarse fácilmente mediante análisis del contenido de cobalto y de zinc que queda en la solución. Por lo general casi todo el cobalto será adsorbido mediante las partículas de óxido

10 de hierro en un período de tiempo corto. Puesto que los iones de zinc no son fácilmente adsorbidos puede haber presente en la solución una cantidad en exceso de aquella que necesita depositarse.

15 Se recuperan las partículas de óxido de hierro, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación, se secan, se trituran y se cargan en un horno. Las partículas se hornean para fundir el cobalto y el zinc en las partículas de óxido de hierro en una atmósfera reductora. Se reducen los

20 iones férricos de manera que el producto final contenga aproximadamente 4 por ciento a 22 por ciento en peso del producto de hierro ferroso (Fe_3O_4 contiene 24.2 por ciento en peso de ión ferroso). La temperatura de hornear de preferencia es de aproximadamente 225° a aproximadamente 320°C. y debe mantenerse a temperaturas que mantengan la acicularidad de las

25

27.8.73

418329



partículas de ferrita.

5 Debe mantenerse un flujo suficiente del gas reductor para extraer el subproducto de agua de la reacción. La presencia de cantidades excesivas de agua afecta perjudicialmente la reducción y reduce la magnetización de saturación del producto obtenido. El gas reductor puede ser hidrógeno o puede ser hidrógeno mezclado con un gas inerte tal como nitrógeno, helio y semejantes. El flujo del gas puede variar de aproximadamente 14.15 centímetros cúbicos por agua por 10 kilogramos de ferrita pero de preferencia es mayor de 84.90 centímetros cúbicos por hora de kilogramo hasta el límite permitido por el equipo empleado.

15 El tiempo requerido para reducir el óxido de hierro hacia el nivel deseado variará con la temperatura empleada, la cantidad del agente reductor presente y el flujo del gas, así como el tamaño de las partículas, la superficie específica y la actividad del óxido de hierro empleado. Las condiciones apropiadas para cualquier sistema pueden determinarse fácilmente por una persona experta en el ramo mediante una serie de pruebas. Debe tenerse cuidado, sin embargo, de que la reducción no se continúe hasta que se forme el hierro metálico.

25 La ferrita acicular resultante que se modifica tanto con zinc como con cobalto puede emplearse de la manera convencional para fabricar cintas de grabación magnética que

27.8.73

418329



5 tienen estabilidad mejorada, mezclándose con un aglutinante no magnético apropiado, aplicándose a un substrato, orientando las partículas aciculares en un campo magnético para las partículas y curando el revestimiento hasta la solidificación.

10 La magnetización de saturación de las ferritas presentes disminuye considerablemente cuando hay presente una menor cantidad de zinc de cobalto. Los datos se presentan en el ejemplo 4. Por lo tanto, pueden adsorberse por lo menos dos cantidades equimolares de zinc y de cobalto en las partículas de óxido férrico a fin de preparar un producto que tenga magnetización de saturación elevada.

15 Puesto que tal como es sabido la coercitividad de los polvos de ferrita modificada con cobalto aumenta a medida que aumenta el contenido de cobalto, seleccionándose la cantidad de cobalto que vaya a añadirse a fin de proporcionar un producto que tenga la coercitividad deseada que se mide después de la reducción. El paso de reducción también afecta la coercitividad que disminuye a medida que aumenta la cantidad del ión ferroso. Sin embargo, de manera sorprendente e inesperada, las ferritas descritas en la presente retienen sus propiedades magnéticas aún cuando el ión ferroso original se haya reoxidado hasta un nivel de aproximadamente 4 por ciento en peso a diferencia de los óxidos de hierro de cobalto del ramo anterior.

20

25

27.8.73

418329



Las ferritas anteriormente descritas tienen una magnetización de saturación elevada independientemente de la coarctividad y son fácilmente dispersables en aglutinantes convencionales. Los polvos y cintas preparados a partir de los mismos son estables durante el almacenamiento. Además estas cintas magnéticas tienen sensibilidad mejorada cuando se graban en la escala de longitud de onda corta, es decir, menor de 5.08 milímetros.

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero debe quedar comprendido que la invención no se destina a quedar limitada a los detalles descritos en la presente. En los ejemplos, las partes y porcentajes son en peso a no ser que se manifieste lo contrario.

Ejemplo I

Una solución que contiene 79.8 partes de cloruro de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 6000 partes de agua y otra solución que contiene 53.5 partes de cloruro de zinc en 100 partes de agua se mezclaron y se diluyeron en 1100 partes de agua y se añadieron a 4800 partes de una solución de amoníaco diluída preparada a partir de partes iguales en volumen de agua y amoníaco concentrado (58%). Se obtuvo una solución cristalina.

A la solución preparada en lo que antecede se añadieron 1200 partes de un polvo de óxido de gama-hierro mien-
27.8.73

418329



tras que se agitaba vigorosamente para formar una suspensión calentándose a temperatura de 80° a 90°C. Esta temperatura se mantuvo durante una y cuarto horas mientras se agitaba. Al final de este período, el volumen original se restableció con agua y se descontinuaron la agitación y el calentamiento. Después de dejarse espesar durante 30 minutos, el líquido sobrenadante se sometió a secado de muestras y se probó para determinar el contenido de cobalto y de zinc. El contenido de cobalto se encontró que era 5×10^{-4} moles por litro indicando que se había adsorbido la mayoría del cobalto. El contenido de zinc era de 3.27×10^{-2} moles por litro. De esta manera, el producto corresponde a 4 por ciento molar de óxido de cobalto, 4 por ciento molar de óxido de zinc y 92 por ciento molar de óxido férrico.

La suspensión se filtró. Los sólidos se recogieron, se secaron y se trituraron para que pasaran a través de un tamiz de malla 30 y se cargaron en un horno diseñado para revolver el polvo en una atmósfera controlada. El horno, que tenía un volumen de trabajo de 48.16 centímetros de largo por 20.32 centímetros de diámetro se hizo girar mientras que se calentaba a temperatura de 300°C. A través de un período de tres horas. Inicialmente se hicieron pasar 8.32 centímetros cúbicos por hora de nitrógeno a través del horno y luego, cuando todo el aire se había dispersado 39.52 centímetros cúbicos por hora de nitrógeno se hicieron pasar

27.8.73

418329



también. Después de tres horas, se interrumpió el calentamiento y el flujo de hidrógeno y el horno se enfrió durante la noche bajo una atmósfera de nitrógeno. El producto resultante era un polvo de color pardo muy oscuro que tenía un contenido de ión ferroso de 13.7 por ciento.

Ejemplo 2

Se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que le filtraron 63.5 partes de cloruro de cobalto y 88.0 partes de cloruro de zinc. Después de la adsorción no quedaba cobalto en el filtrado y la concentración de zinc era de 3.6×10^{-3} moles por litro. Por lo tanto el producto antes de hornearse correspondía a 3.2 por ciento molar de óxido de cobalto, 7.2 por ciento de óxido de zinc y 89.6 por ciento molar de óxido férrico.

Ejemplo 3

Se elaboró una ferrita modificada con cobalto y óxido elaborada a partir de 1.7 por ciento molar de óxido de cobalto y 10.0 molar de óxido de zinc que contenía 18 por ciento de ión ferroso de acuerdo con el procedimiento que se proporciona en el ejemplo 1 y se dejó reposar en un recipiente cerrado durante aproximadamente dos años. El contenido de ión ferroso se encontró que era del 17 por ciento.

En comparación, una ferrita modificada con cobalto y zinc preparada de manera semejante a partir de aproximadamente 1.7 por ciento molar de óxido de cobalto pero conte-

27.8.73

418329



niendo solamente 1.0 por ciento molar de óxido de zinc, y que contenía inicialmente 20 por ciento de ión ferroso, después de dos años contenía solamente el 15 por ciento de ión ferroso.

5 Ejemplo 4

Se usó el procedimiento del Ejemplo 1 variando la relación de zinc/cobalto y empleando un flujo de gas (3.5:1 hidrógeno-nitrógeno) de 63.67 centímetros cúbicos por hora por kilogramo. El ión ferroso en las muestras 1 a 4 era entre 16.8 y 19.2 por ciento y en las muestras 5 a 9 era entre 9.5 y 12.1 por ciento. Los datos se resumen en el Cuadro I que se da a continuación:

CUADRO I

Muestra	Relación <u>Molar</u> <u>Zn:Co</u>	Ión Ferroso, <u>%</u>	Magnetización de <u>Saturación - Gauss</u>	
15	1	0.7	17.7	4900
	2	0.8	18.9	5080
	3	1.7	17.9	5280
	4	2.6	19.4	5220
20	5	0.6	9.7	4630
	6	0.7	10.2	4730
	7	0.9	10.4	4870
	8	1.6	11.4	5070
	9	2.5	11.1	5020

25

27.8.73

418329



Es evidente que para un nivel determinado de reducción, la magnetización de saturación disminuye considerablemente cuando la relación de zinc a cobalto es menor de 1:1.

5 Ejemplo 5

Se preparó una serie de ferritas modificadas con cobalto y zinc de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 junto con un control modificado con cobalto, variando la cantidad del zinc presente y del flujo del gas. Las ferritas resultantes de probaron para determinar la estabilidad a plaza prolongado usando la siguiente prueba, que se cree que es una prueba acelerada precisa para el almacenamiento a temperatura ambiente durante períodos prolongados.

15 El contenido del ión ferroso y la magnetización de saturación en un campo de 4000 Oe de los polvos de ferrita se midieron luego, los polvos se expusieron a temperatura de 110°C. durante 176 horas en aire, se enfriaron y se volvieron a medir las mismas propiedades. Los resultados se resumen en el Cuadro II que se da a continuación.

27.8.73

CUADRO II

Muestra	% Molar de Zn.	Magnetización de Saturación Inicial, gauss.	Ión ferroso inicial, %	Flujo del Gas Cc/hora/kg.	Magnetización de saturación final, gauss	Ión ferroso final, %	Magnetización retenida, %	Ión ferroso retenido, %
Control	0.0	5330	19.2	30	4630	4.5	87	24
1	0.5	5230	17.6	30	4700	4.9	90	28
2	0.95	4950	15.0	5	4670	6.6	94	43.5
3	4.0	5180	14.5	5	5020	6.8	97	47
4	7.4	5380	15.1	16.7	5220	7.3	97	48
5	10.0	5300	17.4	5	5250	9.7	99	55

418329



418329



Ejemplo 6

5 Se preparó una solución aglutinante mezclando 60 partes de poliuretano disuelto en ciclohexanona, 17 partes de un poliéster disuelto en tetrahidrofurano, 13 partes de un copolímero que contenía 80 por ciento de cloruro de vinilideno y 20 por ciento de acrinolitrilo disuelto en cetona de metiletilo y 10 partes de un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol de vinilo, disueltos en cetona de metiletilo.

10 Una mezcla de 3.0 partes del polvo de ferrita preparado en el Ejemplo 1, 0.03 partes de lecitina y 0.1 partes de negro de carbón, 0.01 parte de aceite de silicona y una parte de los sólidos del aglutinante que se preparó como anteriormente se cargó en un molino de arena y se molió durante tres horas para formar una dispersión. Se añadieron un aducto de diisocianato de tolueno (0.2partes) y una cantidad suficiente de una mezcla de 1:1 de tetrahidrofurano y cetona de metiletilo a fin de que el contenido total de sodio fuera del 40 por ciento. La molienda se continuó durante 15 minutos y el producto resultante se aplicó a una película de tereftalato de polietileno de espesor de 92, biaxialmente orientada. La película se hizo pasar a través de un campo magnético de 1800 Oe para alinear las partículas en la dirección longitudinal con respecto a la película y el revestimiento se secó. El revestimiento secado era de un

25
27.8.73 grueso de aproximadamente 5.08 milímetros.

418329



La cinta tenía las siguientes propiedades coercitivas: 615 Oe; magnetización de saturación, 1550 gauss; y magnetización permanente, 1130 gauss.

Ejemplo 7

5 Este ejemplo es una comparación de la estabilidad de una señal grabado sobre una cinta preparada como en el Ejemplo 6, con una cinta preparada de óxido de hierro acicular modificada, únicamente con cobalto que tenía una coercitividad de 580 Oe. Una señal de 2.03 mililitros se grabó
10 en la cinta. Las cintas se hicieron pasar 200 veces a través de la cabeza de un probador de circuito de video a 1016 centímetros por segundo. Se observó una pérdida de 5.1 decibelios en la señal grabada para la cinta de óxido de hierro acicular modificada con cobalto mientras que se observó
15 únicamente una pérdida de 1.8 decibelios para la cinta de ferrita modificada con cobalto y zinc.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 7 de Septiembre de 1972, bajo el N° 286.926, se acoge a los beneficios del Artículo
20 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

27.8.73

418329

18 ABR. 1974



5

REIVINDICACIONES

10

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

15

1ª.- Un procedimiento de preparación de ferritas magnéticas aciculares mejoradas, para uso en la fabricación de cintas de grabación magnética, caracterizado porque comprende las operaciones de:

20

incorporar un compuesto de zinc soluble, en una solución de un compuesto de cobalto soluble en agua; añadir amoníaco hasta obtener una solución transparente; incorporar a dicha solución partículas de óxido de hierro acircular con una longitud de, aproximadamente, 0,05 a 2 micras; agitar vigorosamente la

25

mezcla para mantener en suspensión las partículas de

9.4.73

- 16 -

129

418329 18 A3R



5 óxido de hierro mientras se aplica calor para eva-
porar el amoníaco, continuándose la agitación has-
ta depositar las cantidades requeridas de zinc y
de cobalto; recuperar las partículas de óxido de hie-
10 rro y, a continuación, secarlas, triturarlas y car-
garlas en un horno bajo atmósfera reductora, a una
temperatura tal que se mantenga la acicularidad de
las partículas de ferrita y durante un tiempo infe-
rior al necesario para que se forme hierro metálico;
15 y retirar a continuación una ferrita acircular, mo-
dificada tanto con zinc como con cobalto, conteni-
endo aproximadamente de 1 a 20% molar de óxido de zinc,
siendo la cantidad molar del zinc presente por lo me-
nos igual a la cantidad molar del cobalto presente,
20 y cuya ferrita contiene, aproximadamente, 4-22% en
peso del hierro divalente.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, caracterizado porque las partículas de óxi-
do de hierro tienen una relación de longitud a anchu-
ra de por lo menos 2:1.

 3ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, caracterizado porque la ferrita final tiene
una relación molar de zinc a cobalto mayor que 1:1.

25 4ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 3ª, según el cual la ferrita contiene por lo

418329

18 ABR. 1974



menos 7% molar de óxido de zinc.

5ª.- Un procedimiento de preparación de ferritas magnéticas aciculares mejoradas, para uso en la fabricación de cintas de grabación magnética.

5

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

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

10

Madrid,

P.A.

18 ABR. 1974

Alberto de Elzaburo
Por el Sr. 

Be

9.4.74
MCM