

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 443.874	(12) A1
(13)	(14) FECHA DE PRESENTACION 26-12-75	

PATENTE DE INVENCION

18 ENE. 1977

(15) PRIORIDADES: (16) NUMERO 536.377	(17) FECHA 26-12-74	(18) PAIS EE.UU. de A.
---	------------------------	---------------------------

CONGRUIDA

(19) FECHA DE PUBLICIDAD	(20) CLASIFICACION INTERNACIONAL C23F	(21) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(22) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ARTICULOS A BASE DE PARTICULAS METALICAS PASIVAS

(23) SOLICITANTE (S)

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, entidad norteamericana

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

195 Broadway, New York, New York 10007, EE.UU. deA.

(24) INVENTOR (S)

EDWIN ARTHUR CHANDROSS, MURRAY POBBINS, HAROLD SCHONHORN.

(25) TITULAR (ES)

(26) REPRESENTANTE

D.JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

PATENTE DE INVENCION

CNANDROSS. E.A. 14-5-17 - Spain (OEA)

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ARTICULOS A BASE DE PARTICULAS
METALICAS PASIVADAS.-

Solicitante: WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, entidad
norteamericana, residente en 195 Broadway, New
York, New York 10007, EE.UU. de A.

El presente invento se relaciona con la produc-
ción de polvos metálicos y dispositivos que contienen pol-
vos metálicos que se protegen contra la corrosión.

La extensa literatura en el campo general de
5. la protección de metales contra la influencia degradante

- de la atmósfera ambiente, comprende muchas referencias que describen la protección de finas partículas metálicas contra la oxidación encapsulándolas en polímeros (v.g., patentes Estadounidenses 3.556.838; 3.228.881; 3.228.882; 3.526.533 y 3.300.329). Dicha protección es necesaria porque muchos metales en forma finamente dividida son tan reactivos que entran en combustión espontáneamente al exponerse al aire. Muchos otros, que no son tan pirofóricos, se degradan, a pesar de todo, con demasiada rapidez para que se pueda utilizar el dispositivo en ausencia de un cierto tratamiento protector. En los métodos de protección empleados con anterioridad a este invento, se han utilizado polímeros de cadena larga para formar una barrera físicamente gruesa contra la interacción del oxígeno con la superficie de la partícula metálica. Con dichos métodos se ha demostrado (Journal of the Electrochemical Society, 117 (1970) página 137) que la reducción de la cantidad de material protector que rodea a cada partícula tiende a reducir la eficacia de este tratamiento de protección contra la corrosión. La necesidad de emplear un volumen de polímero relativamente grande, con relación al volumen de metal es un inconveniente para muchos usos de dispositivos.

- Según este invento, se ha descubierto una clase de compuestos los cuales, sin polimerización, pasivan las partículas finas de metales oxidables. Estos compuestos son ureas, tioureas, isocianatos e isotiocianatos que contienen por lo menos un sustituyente orgánico con al menos dos carbonos. Para la pasivación, estos compuestos se aplican a los polvos metálicos esencialmente exentos de óxido sumergiendo los polvos en una solución de la especie

- protectora en un disolvente orgánico no reactivo. Se considera que la protección contra la corrosión se consigue, con este método, por una cierta modificación de las propiedades superficiales de la partícula. Esto se ha puesto de evidencia por el hecho de que se ha averiguado que el grado de protección no depende del peso molecular de los sustituyentes. Verdaderamente, la cantidad de material orgánico incorporada en el dispositivo final se puede reducir al mínimo lavando los polvos en disolvente puro después del tratamiento en la solución protectora sin que se produzca muy poco efecto, o ninguno, en el grado de protección. Los polvos de hierro, apropiados por ejemplo para núcleos de transformadores y cinta magnética para grabación, y los polvos de Co_5Sm , apropiados para la producción de imanes permanentes, se han protegido por este método y han mostrado poca degradación después de un envejecimiento de largo plazo a la temperatura del ambiente y envejecimiento acelerado a elevadas temperaturas en el aire u oxígeno húmedo.
5. La figura 1 es una vista en perspectiva de un imán permanente que incorpora polvos protegidos por el método del invento.
10. La figura 2 es una vista en alzado y en sección de una cinta magnética.
15. La figura 3 es una vista en perspectiva de un transformador o inductor que incorpora un núcleo de polvo.
20. La pasivación de polvos finos se ha conseguido por tratamiento superficial de estos polvos con ciertos materiales orgánicos no polímeros. Estos materiales son urea, tiourea, isocianatos e isotiocianatos, que contienen
- 25.
- 30.

por lo menos un sustituyente orgánico. Las ureas son de la estructura general:



en las que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser hidrógeno o un sustituyente orgánico. Las tioureas son de la estructura general:



15. en las que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser hidrógeno o un sustituyente orgánico. Los isocianatos son de la estructura general:



donde R es un sustituyente orgánico. Los isotiocianatos son de la fórmula general:



donde R es un sustituyente orgánico. Los sustituyentes pueden ser alquilo, arilo, alquilo ramificado o alguna combinación de los mismos. Algunos ejemplos de compuestos protectores efectivos son: N,N'-diheptiltiourea, octadeciltiourea, octadecilisocianato, octadecilurea, N,N'-difeniltiourea, fenilisotiocianato y N,N'-diisopropiltiourea. El sustituyente deberá tener por lo menos dos carbonos para promover la disolución de estos compuestos en disolventes orgánicos no reactivos empleados para el tratamiento de los polvos metálicos. Para conseguir una protección rápida, el compuesto

25.

30.

5. empleado deberá ser soluble en un grado de por lo menos 0,05 moles/litro en el disolvente orgánico empleado. Una solubilidad algo menor puede ser todavía eficaz, pero exige un tiempo de elaboración más prolongado para poder conseguir una protección equivalente. La solubilidad se ve influenciada, de un modo que ha sido perfectamente reconocido, por el peso, número y posición de los sustituyentes. En general, los compuestos con sustituyentes más pesados tienden a ser más solubles que los compuestos más ligeros y los compuestos con sustitución simétrica de los sustituyentes tienden a ser más solubles que los compuestos asimétricos.

10. Además del requisito de solubilidad, se ha descubierto que el grado de protección contra la corrosión no depende del peso molecular y del número del sustituyente. Por ejemplo, se ha averiguado que el compuesto N,N'-diethyltiourea es por lo menos tan eficaz como el compuesto N,N'-diheptiltiourea y el compuesto octadeciltiourea. Se postula que se produce una reacción química superficial entre la partícula y la parte de oxígeno o azufre de la urea, etc., del compuesto protector. Dicha reacción parece modificar la actividad superficial para mostrar la reacción de la superficie con el oxígeno ambiente. En lo que se ha podido determinar, esta reacción da por resultado la formación de una monocapa del compuesto protector sobre la superficie de la partícula. El empleo de compuestos con sustituyentes que contengan más de 20 carbonos no es recomendable, en el sentido de que tales compuestos son más costosos al par que ofrecen muy poca o ninguna protección adicional. Simplemente sirven para reducir la concentración de metal en la masa del producto.

15.

20.

25.

30.

5. Para conseguir una protección óptima por el método que se describirá más adelante, las partículas del material deberán estar esencialmente exentas de oxígeno. Se considera que esto dá por resultado una reacción superficial máxima con el compuesto protector. La presencia de algunos óxidos dá por resultado una cierta disminución del grado de protección. No obstante, esto no destruye completamente la protección proporcionada por este proceso. Las partículas esencialmente exentas de oxígeno se pueden producir por métodos tales como reducción con hidrógeno del óxido metálico o la trituración o molturación de las masas metálicas mayores en una atmósfera inerte o reductora o directamente en una solución del compuesto protector. Además, muchos compuestos organometálicos se descomponen al calentarse dejando partículas metálicas. Una vez producidas, las partículas se mantienen en un estado esencialmente exento de óxido hasta que se someten a tratamiento con el compuesto protector.

10. La ventaja del tratamiento protector descrito varía algo con el tamaño y naturaleza química de las partículas que se protegen. El tratamiento será conveniente en grado máximo cuando la oxidación de la superficie de las partículas produzca efectos perjudiciales en el comportamiento del dispositivo o cambios en el comportamiento del dispositivo con el paso del tiempo. En la mayoría de los casos, tales efectos se pondrán de relieve tan solo cuando la oxidación consuma más de aproximadamente un 1 % del volumen de cada partícula. En materiales como son Ti y Al que adquieren un recubrimiento de óxido protector al oxidarse, el proceso de oxidación consume hasta aproximadamente

15.

20.

25.

30.

5. 10 capas atómicas de material. En materiales como son Fe, Co, Ni y similares materiales de transición y metales de tierras raras y sus aleaciones (v.g., Co₅Sm) que adquieren un recubrimiento de óxido no protector, el proceso de oxidación penetra con mucha mayor profundidad en la partícula por lo que el proceso protector es conveniente para aquellas partículas que tengan unos 100 micrones.

10. Para proteger las partículas esencialmente exentas de óxido, se sumergen en una solución del compuesto o compuestos protectores en un disolvente que, en sí, no produzca cambio químico en las partículas. Por ejemplo, son útiles los disolventes orgánicos no reactivos, como son el benceno y el ciclohexano. Después de haberse efectuado la agitación necesaria para tener la seguridad de que todas las partículas se han puesto en contacto con la solución del compuesto protector, la solución se desagua de las partículas. Las partículas se pueden aclarar entonces con disolvente, si se desea reducir al mínimo la cantidad de material orgánico remanente. El contenido orgánico del polvo se puede mantener fácilmente a menos del 5 % en peso. Mediante un aclarado cuidadoso, el contenido orgánico puede reducirse a menos del 1 % en peso.

15. Las partículas, protegidas por este método, se utilizan entonces para fabricar un cuerpo sólido idóneo para el fin al que está destinado. Tales fases de fabricación pueden comprender primero secado de los polvos protegidos. La fabricación en un sólido puede comprender la adición de algún material aglutinante, como el que pudiera emplearse en la fabricación de una cinta magnética (véase la figura 2) o un inductor (véase la figura 3). Dichos dispo-

20.

25.

30.

5. positivos pueden incorporar partículas de hierro. Otras técnicas posibles de fabricación pueden comprender presión y calor, simultáneamente o en secuencia. Tales procesos se pueden emplear en la fabricación de imanes permanentes (véase la figura 1) como los que pudieran incorporar polvos de Co_5Sm .

10. La figura 1 ilustra un cuerpo 11, que comprende una cantidad de polvo protegido, que se ha utilizado para fabricar un imán permanente según indica la ilustración de líneas magnéticas de fuerza 12. La figura 2 ilustra una cinta magnética 20. La cinta magnética que comprende un sustrato polímero 21 y una capa magnética 22 que consiste en una cierta cantidad de polvo de hierro protegido en un aglutinante polímero. La figura 3 ilustra un transformador o inductor que comprende un núcleo 31, que incluye una cantidad de polvo ferromagnético protegido y bobinas conductoras asociadas 32. Se pueden emplear cuerpos que incluyan cantidades de metales y aleaciones no magnéticos protegidos para dispositivos como son las terminaciones de microondas.

20. Ejemplos

25. Se produjeron polvos de hierro cuya dimensión mínima por término medio era de 0,3 micrones por reducción con hidrógeno de γ -óxido férrico. Las partículas de óxido férrico se depositaron en un crisol cerámico y se calentaron a 400°C mientras se mantenía un flujo de gas hidrógeno a través del recipiente de reacción. Los polvos se enfriaron a la temperatura ambiente y, mientras se mantenían todavía en atmósfera de hidrógeno, se sumergieron en una solución al 5 % del compuesto protector en benceno. Los polvos
30. protegidos se filtraron de la solución, se aclararon de nue-

5. vo en benceno, y se secaron a 60°C a una presión reducida de aproximadamente 100 Torr. La imanación al punto de saturación de los polvos se midió inmediatamente después del tratamiento y de nuevo inmediatamente después del envejecimiento. Los resultados de estas mediciones y el método de envejecimiento empleado se indican en la tabla I para ciertos materiales protectores que sirven de ejemplo. A título comparativo, se indica la imanación al punto de saturación del hierro puro a granel. Las partículas no protegidas de
10. hierro puro son pirofóricas y se destruyen inmediatamente al exponerse al aire. A pesar de que la imanación al punto de saturación de los polvos protegidos es menor que la del hierro puro, es notablemente mayor (v.g., 20 al 40 %) que la imanación al punto de saturación que se conoce para polvos protegidos por encapsulación en polímeros (Journal of the Electrochemical Society, 117 (1970) 138).
- 15.

20. Se prepararon polvos de Co_5Sm en un estado esencialmente exento de óxido moliendo trozos fundidos en arco mientras estaban sumergidos en una solución al 5 % de N,N'-diheptiltiourea en benceno, y después se aclararon y secaron. No se observó un notable aumento de peso después de un envejecimiento acelerado haciendo fluir gas oxígeno saturado con agua sobre los polvos a 60°C durante más de 100 horas.

25. Se fabricó una cinta magnética mezclando 145 gm de partículas de hierro, tratadas con el compuesto protector N,N'-diheptiltiourea, junto con 131 gm de una mezcla aglutinante a base de polímero, comercial. La mezcla se moldeó en un molde de cinta magnética y se curó a 150°C por espacio de 15 minutos. La respuesta de granación de la banda fué sa-
- 30.

tisfactoria.

TABLA I

Material protector	Historia de envejecimiento	Imanación al punto de saturación (en emu/gm)
5.	N,N'-diheptiltiourea	Según se preparó
		un día en aire a 100°C
		10 días en aire a 100°C
	N,N'-dietiltiourea	Según se preparó
		10 días en aire a 100°C
		>1 año en aire a 35°C
	Octadeciltiourea	Según se preparó
10.	Octadecilisotiocianato	Según se preparó
		10 días en aire a 100°C
	N,N'-diheptilurea	Según se preparó
		>1 año en aire a 25°C
	Octadecilurea	Según se preparó
		>1 año en aire a 25°C
15.	Hierro particulado puro.	218

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 26 de diciembre de 1.974, bajo el número Ser. 536.377; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ARTICULOS A BASE DE PARTICULAS METALICAS PASIVADAS; caracterizándose por lo

siguiente:

5. 1.- Procedimiento para producir artículos a base de partículas metálicas pasivadas, caracterizado porque comprende las etapas: recubrir partículas de un metal oxidable, esencialmente libres de óxido, y con una dimensión promedio mínima inferior a 100 micras, con una sustancia orgánica, poniendo en contacto dichas partículas con una solución, en un disolvente orgánico no reactivo, de al menos una sustancia orgánica elegida entre una urea, una tiourea, un isocianato y un isotiocianato, cada uno de los cuales contiene al menos un sustituyente orgánico que contiene por lo menos dos carbonos; secar las partículas recubiertas; y conformar la materia particulada resultante en un artículo cohesivo.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aclaran las partículas recubiertas, antes de la etapa de secado, en un disolvente para la sustancia orgánica con el fin de reducir al mínimo la cantidad de sustancia orgánica remanente en el recubrimiento.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la materia particulada se conforma en un cuerpo o masa cohesiva por medio de un aglutinante orgánico.
20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se conforma la materia particulada en un cuerpo o masa cohesiva por medio de calor y presión.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia orgánica constituye menos del 5 % en peso de la materia.
30. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 5, caracterizado porque la sustancia orgánica constituye menos del

1 % en peso de la materia.

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicha sustancia orgánica se elige entre N,N'-diheptiltiurea, N,N'-dietiltiurea, octadeciltiurea, N,N'-diheptilurea y octadecilurea.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal oxidable es ferromagnético.

10. 9.- Procedimiento para producir artículos a base de partículas metálicas pasivadas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, - 2 MAR. 1976

WESTERN ELECTRIC COMPANY,
INCORPORATED.-

L. GÓMEZ AGUIRRE Y CAJAL
c. p. Firmador L. Gómez Aguirre



FIG. 1

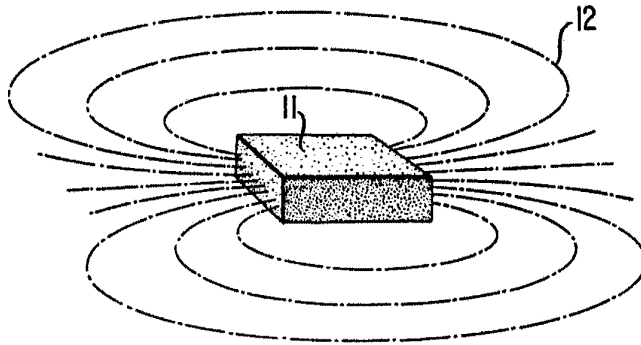
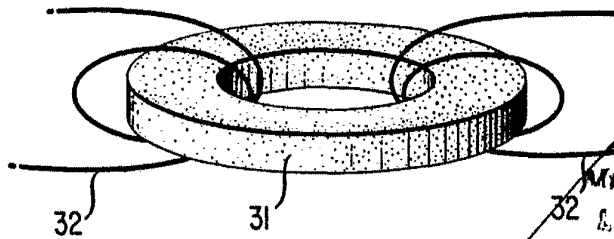


FIG. 2



FIG. 3



MAR. 1976

Mudra
B. G. ...
[Handwritten signature]