



10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	<b>452891</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

(Case T.2186)

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		28915 A/75	31 Octubre 1975		Italia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			COIG; HOLF		

64	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIOXIDO DE CROMO FERROMAGNETICO"	

71	SOLICITANTE (ES)
MONTEDISON S.p.A.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
MILAN (Italia)	

72	INVENTOR (ES)
Giampiero BASILE y Antonio MAZZA	

73	TITULAR (ES)
MONTEDISON S.p.A.	

74	REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial	

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de dióxido de cromo ferromagnético.

5 Como se sabe este producto se utiliza en diversos campos del registro magnético como, por ejemplo, cintas magnéticas para registro audio y video y para computadoras electrónicas.

10. En vista de estas aplicaciones se requiere que el dióxido de cromo ferromagnético posea una magnetización de saturación  $b_s$  tan elevada como sea posible. En vista de las mismas aplicaciones se requiere también que el producto exhiba una buena fuerza coercitiva así como buenas características granulométricas, o sea, el producto se debe presentar en forma de pequeñas partículas aciculares e

15. uniformes.

Sin embargo, no resulta fácil conciliar estas distintas exigencias.

20 El dióxido de cromo ferromagnético puede prepararse mediante descomposición térmica de  $CrO_3$  a elevadas temperaturas y elevadas presiones, el producto así obtenido es puro, o sea está exento de otros óxidos de cromo, pero sus características magnéticas y de granulometría son insuficientes para su empleo en los campos de aplicación antes citados: mientras la magnetización de saturación (que

25. es una propiedad intrínseca del producto) es elevada, la fuerza coercitiva, inferior a 200 Oersted, es excesivamente baja; además las características de granulometría del producto son inferiores: en efecto, se obtienen partículas grandes, no homogéneas y poco alargadas.

El dióxido de cromo caracterizado por superiores valores de fuerza coercitiva y por partículas más pequeñas y más aciculares se obtiene, por el contrario, calentando bajo presión anhídrido crómico en presencia de ciertos elementos modificadores o sus compuestos, en particular rutenio, telurio, antimonio y estaño. Estos elementos penetran en la redícula cristalina del dióxido de cromo. Sin embargo, los productos así obtenidos exhiben una magnetización de saturación sustancialmente inferior que la del dióxido de cromo no modificado.

La patente italiana nº 922.283 de la peticionaria describe un procedimiento para la preparación de dióxido de cromo a partir de cromato de cromo (III) hidratado que tiene la fórmula  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en donde n tiene un valor comprendido entre 1 y 8. Este cromato de cromo hidratado se descompone a  $\text{CrO}_2$  a temperaturas comprendidas entre 250°C y 500°C y bajo presiones comprendidas entre 80 y 1000 atmósferas.

El producto resultante exhibe buenas características magnéticas y granulométricas. En efecto, la fuerza coercitiva puede alcanzar 350 Oersted, mientras que las partículas son pequeñas, alargadas y de dimensiones muy uniformes. Los mejores resultados se obtienen cuando n está comprendido entre 2 y 4.

Cuando n tiene un valor superior a 4 tiende a empeorar la fuerza coercitiva a medida que aumenta el valor de n. Cuando n excede de 8 el producto resultante es impuro debido a la presencia de  $\text{CrOOH}$ ; bajo estas condiciones también decrece considerablemente la magnetización de satura-

ción.

La patente italiana nº 956,230 de la peticionaria, relativa a nuevas composiciones ferromagnéticas a base de  $\text{CrO}_2$  modificado con lantano, itrio, bario o estroncio, muestra que la adición de estos elementos o sus compuestos permite obtener, utilizando el mismo procedimiento de la patente precedente, productos con fuerza coercitiva aún superior (hasta unos 440 Oersted) y una magnetización de saturación poco inferior a la del dióxido de cromo no modificado.

También en este caso el mejor valor de  $n$  está comprendido entre 2 y 4 y cuando  $n$  es superior a 8 el producto es impuro debido a la presencia de  $\text{CrOOH}$ .

El cromato de cromo (III) hidratado se prepara a partir de una solución acuosa de cromato de cromo que debe evaporarse hasta obtener una pasta, que luego se deshidrata hasta alcanzar el valor de  $n$  requerido, que está comprendido, por lo general, entre 2 y 4. Este proceso de deshidratación resulta bastante costoso.

Así pues, un objeto del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento simple y económico para la preparación de dióxido de cromo modificado.

Otro objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento que permita obtener una buena fuerza coercitiva sin reducir, en un grado apreciable, la magnetización de saturación del producto.

Otro objeto consiste en proporcionar un procedimiento que permita obtener un producto que exhiba buenas características de granulometría, o sea constituido por

pequeñas partículas aciculares y uniformes.

- Estos y todavía otros objetos pueden obtenerse con el procedimiento del presente invento según el cual se produce dióxido de cromo ferromagnético mediante la
5. descomposición térmica de cromato de cromo (III) hidratado bajo elevadas presiones, operando como sigue: preparando una mezcla de  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en donde n tiene un valor comprendido entre 8 y 12, con pequeñas cantidades de rutenio o telurio o un compuesto de éstos, y calentando la mezcla a una temperatura comprendida entre 250°C y 500°C, a una presión de, por lo menos, 80 atmósferas.
- 10.

- La peticionaria ha descubierto, principalmente, que, utilizando en presencia de rutenio o telurio, valores de n comprendidos entre 8 y 12, no solo no se forma  $\text{CrOOH}$ , sino que se obtienen productos que tienen excelentes propiedades magnéticas: en efecto exhiben una buena fuerza coercitiva junto con una magnetización de saturación particularmente elevada, o sea muy poco por debajo de la del dióxido de cromo no modificado.
- 15.

- Además se ha descubierto que, de conformidad con el procedimiento de este invento, son suficientes cantidades particularmente pequeñas de rutenio o telurio para obtener productos excelentes: por ejemplo 0,2% en peso calculado como se explicará mas adelante. De preferencia se utiliza telurio o un compuesto de éste.
- 20.
- 25.

La cantidad de rutenio o telurio o de su compuesto, calculada como elemento, con respecto al  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$  anhidro, está comprendida, por lo general, entre 0,05% y 1% en peso. La cantidad preferentemente utilizada oscila, de

- preferencia, entre alrededor de 0,1 % en peso y alrededor de 0,8%. Más preferentemente se utilizan cantidades comprendidas entre alrededor de 0,1% y alrededor de 0,5%. En el caso del telurio se obtienen, por lo general, mejores resultados con cantidades comprendidas entre alrededor de 0,1% y alrededor de 0,2%

5. Además del rutenio metálico es posible utilizar diversos compuestos de rutenio, tales como, por ejemplo :  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_4$ ,  $\text{RuF}_5$ ,  $\text{RuBr}_3$ ,  $\text{RuI}_3$ ,  $\text{RuS}_2$  y  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ . De preferencia se utiliza  $\text{RuO}_2$ .

10. Además del telurio metálico es posible utilizar diversos compuestos de telurio, tales como, por ejemplo,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ,  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{TeBr}_4$  y  $\text{TeS}_2$ . De preferencia se utiliza  $\text{TeO}_2$ .

15. El grado de hidratación del cromato de cromo, o sea, el número de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  por mol de  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ , está comprendido entre 8 y 12, correspondiente al 24,2 y 32,3% en peso de  $\text{H}_2\text{O}$  calculado con respecto al cromato de cromo anhidro.

20. Debido a que el cromato de cromo hidratado se prepara evaporando una solución de cromato de cromo (III) y secando sucesivamente la pasta hasta obtener un contenido residual determinado de agua de hidratación, el número de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  por mol de  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$  en la masa seca es, evidentemente, un valor medio, que puede o no corresponder a un número entero. Por valores comprendidos entre 8 y 12 se entienden, por consiguiente, los números enteros 8, 9, 10, 11 y 12 y cualquier valor intermedio entre éstos números enteros.

25.

Por lo general se utiliza un grado de hidratación comprendido entre 8,1 y 12, oscilando los valores preferidos entre 9 y 12. En el caso del telurio los mejores resultados se obtienen normalmente con valores comprendidos entre 10 y 11. La temperatura a que se calienta la mezcla de partida oscila entre 250°C y 500°C. Esta mezcla se calienta, de preferencia, a temperaturas comprendidas entre 320° y 400°C.

El período de tiempo de calentamiento preliminar utilizado para llevar la mezcla de partida a las temperaturas de reacción antes citadas no es crítico, lo mismo es aplicable al enfriamiento del  $\text{CrO}_2$  al término de la reacción. El tiempo utilizado para estas operaciones se ajusta generalmente, por consiguiente, como una función de las características de los aparatos de que se dispone.

El tiempo mínimo de residencia de la mezcla a las temperaturas de reacción antes citadas, necesario para concluir la reacción, disminuye como función de la temperatura; sin embargo, no se origina ningún problema con la prolongación del calentamiento sobre este período de tiempo mínimo. En general se utilizan tiempos de residencia a las temperaturas de reacción comprendidos entre 30 minutos y 2 horas.

La presión con que se lleva a cabo la reacción significa la presión existente en el medio de reacción al término de la reacción. Debe tenerse en cuenta que la descomposición del cromato de cromo a  $\text{CrO}_2$  implica una generación de  $\text{O}_2$  que, en ausencia de un dispositivo de descarga, produce una elevación de la presión en la autoclave

en donde se produce la reacción. Estas presiones finales de reacción están comprendidas, por lo general, según el presente invento, entre 80 y 1000 atmósferas. Las presiones superiores a 1000 atmósferas permiten obtener resultados igualmente buenos, pero su empleo resulta excesivamente costoso. Se opera, de preferencia, a presiones comprendidas entre 200 y 500 atmósferas.

Por consiguiente, cuando presuriza la autoclave antes del calentamiento es necesario, para alcanzar en caliente la presión final deseada, tener en cuenta no solo la expansión térmica del gas de presurización, sino también el  $O_2$  que se libera como consecuencia de la reacción y que genera de por sí una presión que es obviamente superior. Contra mayor es la relación entre el volumen de la mezcla de reacción y el volumen total de la autoclave; es necesario tener en cuenta también la presión que se crea en la autoclave debido a la evaporación en caliente del agua proveniente de la mezcla reaccional, en la que se ha introducido por el agua de hidratación del cromato de cromo.

La presurización en frío puede llevarse a cabo por medio de un gas, por ejemplo oxígeno, aire o nitrógeno. Opcionalmente puede introducirse agua en el espacio hueco entre el matraz que contiene la mezcla de partida y la pared de la autoclave: de este modo la presión de agua obtenida en condiciones calientes se deriva, prevalentemente, de la evaporación del  $H_2O$  así adicionada en lugar de la evaporación del agua de hidratación del cromato de cromo. Esta forma de proceder no modifica el desarro-

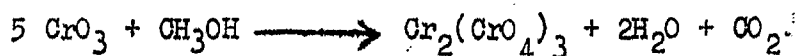
llo de la reacción ni los resultados obtenidos.

- Además del telurio o rutenio pueden introducirse en la mezcla de partida otros elementos conocidos como modificadores para el dióxido de cromo, por ejemplo hierro en el caso del rutenio, y hierro, itrio y cobre en el caso del telurio. De preferencia se utiliza el hierro. Estos modificadores adicionales pueden introducirse en forma de elementos o de un compuesto de éstos; su cantidad puede oscilar, por ejemplo, entre 0,1 a 1% en peso calculado, como elemento, con respecto al  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$  anhidro.
- 5.
- 10.

El cromato de cromo (III)hidratado utilizado como material de partida, de conformidad con el presente invento, es un compuesto de tipo salino. Es soluble en agua y resulta amorfo bajo los rayos X.

15. Puede obtenerse mediante reacciones químicas simples, descritas desde hace tiempo en la literatura (para una lista completa véase, por ejemplo Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie (1962), 8. Auflage-Chrom, Teil B, págs. 104-105).

20. Un método ventajoso para su obtención consiste en reducir  $\text{CrO}_3$  disuelto en agua con alcohol metílico en cantidad estequiométrica según la reacción :



- Luego se evapora la solución y se seca la pasta resultante hasta alcanzar el grado de hidratación deseado. El secado se produce, por ejemplo, a 110-160°C, bajo vacío.
- 25.

El rutenio o el telurio y los otros modificadores, de existir, pueden combinarse con el cromato de cromo utilizando las técnicas de mezclado usuales.

El cromato de cromo hidratado, por ejemplo, puede molturarse en un mortero agata, junto con los modificadores. Se ha encontrado que es particularmente ventajoso adiconar los modificadores, bajo agitaci3n, a la soluci3n acuosa de cromato de cromo antes de obtener de 3sta el cromato de cromo s3lido: este procedimiento permite, entre otros, obtener productos con fuerzas coercitivas superiores.

5  
10.  
15.  
A t3tulo de ejemplo se describe a continuaci3n un aparato apropiado para llevar a cabo la reacci3n: la autoclave, de acero inoxidable u otro material apropiado, se equipa con una primera v3lvula que permite crear, antes del inicio de la reacci3n, una presi3n inicial determinada a trav3s de una fuente de gas externa. Una segunda v3lvula permite descargar el gas una vez completada la reacci3n, despu3s del enfriamiento de la autoclave.

20  
La autoclave contiene un man3metro para medir la presi3n. Una termocupla, dispuesta en la masa de reacci3n, permite seguir, sobre un dispositivo de registro, el curso de la temperatura interna en funci3n del tiempo.

La autoclave se calienta en un horno el3ctrico de dimensiones apropiadas o en una c3mara de circulaci3n de gas caliente o por medio de sistemas an3logos.

25.  
La caracterizaci3n de los productos obtenidos se lleva a cabo como sigue:

- por medio de un difract3metro de rayos X, por cuanto el  $\text{CrO}_2$  exhibe, como se sabe, un espectro de difracci3n caracter3stico;
- a trav3s de un microscopio electr3nico, por ejemplo

50,000 aumentos, que permite definir las dimensiones, forma y distribución granulométrica de las partículas obtenidas;

5. - mediante evaluación de las características magnéticas siguientes: magnetización de saturación ( $\delta_s$ ), magnetización residual ( $\delta_r$ ) y fuerza coercitiva intrínseca (Hoi), respectivamente expresado en unidades electromagnéticas/g las dos primeras y en Oersted la tercera.

10. Los productos obtenidos utilizando el procedimiento de conformidad con el presente invento exhiben el mismo diagrama de difracción a los rayos X que el  $\text{CrO}_2$  no modificado. Estos están compuestos por partículas aciculares y uniformes, cuya longitud es inferior a 1 micra.

15. La magnetización de saturación de los productos obtenidos se encuentra muy poco por debajo de la del dióxido de cromo no modificado. Los productos preparados a partir de una mezcla de partida que contiene cantidades de rutenio o telurio no superiores al 0,5% en peso con respecto al cromato de cromo anhidro, exhiben un  $\delta_s$  generalmente superior a 86 unidades electromagnéticas/g y pueden alcanzar o exceder las 88 unidades electromagnéticas/g.

20. La fuerza coercitiva de los productos obtenidos es buena: para el telurio puede alcanzar o exceder valores de 500 Oersted y la adición de un modificador adicional puede elevarla, por ejemplo, hasta 600 Oersted.

25. Las ventajas principales del presente invento pueden resumirse como sigue:

- es posible preparar dióxido de cromo modificado con una

- buena fuerza coercitiva y buenas características granulométricas sin perjudicar apreciablemente su magnetización de saturación;
- estos resultados se obtienen utilizando cantidades muy reducidas de modificador, por lo que se alteran muy poco las propiedades del dióxido de cromo;
- 5.
- el procedimiento es simple y económico. En comparación con el método de preparar  $\text{CrO}_2$  puro o adicionado con La, Y, Sr o Ba, tal como se describe en la patente italiana nº 922 283 y nº 956, 230, se obtiene una ventaja considerable: el cromato de cromo debe deshidratarse hasta un grado de hidratación de alrededor de 10 (o sea hasta un contenido de agua de alrededor del 28,5% en peso) en lugar de alrededor de 3 (o sea hasta un contenido de agua de alrededor del 10,67% en peso): por consiguiente se simplifica considerablemente la operación de deshidratación.
- 10.
- 15.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor la idea inventiva del presente invento.

20.

EJEMPLO 1

El cromato de cromo (III), que ha de utilizarse como material de partida, se prepara como sigue:

Se disuelven 2000 g de  $\text{CrO}_3$  en agua destilada, llevando el volumen de la solución a 4 litros.

25.

Se introduce la solución en un matraz de cuatro cuellos con una capacidad de 10 litros, equipado con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro

Se instilan 128 g de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y se calienta el conjunto hasta ebullición, dejando que hierva durante unas 15

horas, hasta la completa reacción del alcohol, que se transforma en  $\text{CO}_2$ . Se extraen 10 cc de la solución sobre los que se determina la relación  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  mediante titulación yodométrica de cromo hexavalente y determinación del cromo total después de oxidación de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

La relación así determinada resulta igual a 1,5.

Se determina también la concentración del cromato de cromo anhidro en la solución: resulta igual a 478 g/l de  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ .

Se introducen 104,6 cc de solución, correspondiente a 50 g de  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$  anhidro, en un recipiente de vidrio y se combina, bajo intensa agitación, con 0,1316 g de  $\text{RuO}_2$ : la cantidad mezclada resulta igual a 0,2% en peso de Ru con respecto al cromato de cromo anhidro.

El recipiente, en el que se mantiene constante la agitación, se calienta luego en baño de agua, para hacer que se evapore el agua en exceso y obtener una pasta suficientemente espesa, que se seca a continuación en una estufa a  $160^\circ\text{C}$  bajo vacío, hasta obtener el cromato de cromo (III) sólido con 10 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratación.

Después de cuidadosa molturación en un mortero agata se introduce el sólido en un matraz de titanio de 130 cc que se dispone en una autoclave del tipo anteriormente descrito, construida en acero inoxidable y con un volumen interno de 20' cc.

En el espacio hueco entre el matraz y la pared de la autoclave se introducen 200 cc de agua destilada.

Se calienta la autoclave en una cámara de cir-

culación de gases calientes. Por medio de una botella de oxígeno se crea en el interior de la autoclave una presión de 125 atmósferas al inicio de la prueba.

5 Luego, durante el calentamiento, se eleva la presión en el interior de la autoclave; por efecto del oxígeno que se forma, del agua que se evapora y de la expansión térmica de los gases. Al cabo de 3 horas la temperatura en el interior de la autoclave alcanza 340°C y se mantiene a esta temperatura durante 120 minutos; la  
10. presión final es de 350 atmósferas.

Después del enfriamiento se descarga la presión y se abre la autoclave. En el recipiente se forma un polvo negro que se muele luego en un molino de bolas, se lava con agua hasta que el agua de lavado es límpida y se  
15. seca en una estufa.

El diagrama de difracción a los rayos X del producto obtenido revela que está constituido por  $\text{CrO}_2$ . La fuerza coercitiva del producto y su relación  $\delta_r / \delta_s$  se determina mediante un histeresígrafo de corriente alterna que trabaja con un campo de alrededor de 1000 Oersted.  
20. Hoi es de 405 Oersted, mientras que la relación  $\delta_r / \delta_s$  es de 0,52. La magnetización de saturación se determina por medio de un magnetómetro de muestra vibrante, del tipo Foner, capaz de suministrar un campo máximo de 18,000  
25. Oersted. La  $\delta_s$  asciende a 87,5 unidades electromagnéticas/g.

La  $\delta_s$  del dióxido de cromo no modificado, medida con el mismo aparato, asciende, por lo general a 88,0 - 88,5 unidades electromagnéticas/g.

La relación media de longitud/anchura de las partículas es de 6:1, su longitud media es de 0,4 micras.

EJEMPLOS 2 a 5

5. Se repite la prueba del ejemplo 1 modificando la cantidad de  $RuO_2$  introducida en la solución de cromato de cromo, para obtener en la mezcla de partida distintos porcentajes en peso de rutenio con respecto al cromato de cromo anhidro. Los resultados se exponen en la
10. Tabla 1

TABLA I

Nº de la prueba	Nº de moles de agua de hidratación	% en peso de rutenio con respecto al $Cr_2(CrO_4)_3$ anhidro	Hoi	$\delta_s$	$\delta/\delta_s$
2	10	0,1	345	88,3	0,40
3	10	0,3	375	87,6	0,43
4	10	0,5	330	86,6	0,39
5	10	0,8	290	85,1	0,37

15.

EJEMPLOS 6 - 9

Se opera como en el ejemplo 1, excepto con respecto a las modalidades siguientes:

25. - el secado en estufa se lleva a cabo hasta alcanzar grados de hidratación del cromato de cromo hidratado distintos a 10, y más concretamente iguales a 8, 9 y 12;
- en la prueba 9 la cantidad de  $RuO_2$  introducida en la solución de cromato de cromo es tal que se obtenga

en la mezcla de partida 0,5 % de rutenio con respecto al cromato de cromo anhidro.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 2.

5.

TABLA 2

Nº de la prueba	Nº de moles de agua de hidratación	% en peso de rutenio con respecto al $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ anhidro	Hoi	$\delta_s$	$r/\delta_s$
6	8	0,2	310	87,9	0,37
7	9	0,2	370	88,2	0,44
10. 8	12	0,2	285	88,1	0,38
9	12	0,5	320	86,7	0,40

EJEMPLO 10

Se opera como en el ejemplo 1, a excepción de que:

- 15.
- se introduce rutenio en forma de  $\text{RuCl}_3$ , en cantidad tal que el rutenio adicionado sea del 0,2% con respecto al  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ ;
  - el secado en estufa se lleva a cabo hasta alcanzar un grado de hidratación de cromato de cromo igual a 9.

20. El producto obtenido exhibe una fuerza coercitiva de 300 Oersted.

EJEMPLO 11

Se opera como en el ejemplo 1, a excepción de que a la solución de cromato de cromo se le adiciona, además de  $\text{RuO}_2$ , también  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

25.

El  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se prepara como sigue: se hidroliza una solución de  $\text{FeCl}_3$  con  $\text{NH}_3$  hasta un valor de pH de 9,7.

Después del filtrado se lava la torta con agua hasta que desaparece el ión  $\text{Cl}^-$ . Se dispersa la torta en

agua y se deja hervir la suspensión durante 1 hora. Se filtra de nuevo y se seca. El producto sólido resultante se moltura en húmedo en una jarra giratoria conteniendo bolas de porcelana, durante 15 horas. Se filtra de nuevo y se adi  
5 ciona la torta resultante a la solución de cromato de cromo en cantidad tal, que la adición, calculada como hierro, es igual al 0,5% en peso con respecto al cromato de cromo anhidro. El producto obtenido exhibe una fuerza coercitiva de 480 Oersted.

10.

EJEMPLOS 12 - 26

En estos ejemplos se utiliza un compuesto de telurio en vez de un compuesto de rutenio.

La solución de cromato de cromo, preparada de conformidad con las modalidades del ejemplo 1, se adiciona  
15. con cantidades variables de  $\text{TeO}_2$ , de modo que la adición de telurio resulta ser, según la prueba, de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 o 0,8% en peso con respecto al  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$  anhidro.

La prueba se prosigue de conformidad con las modalidades del ejemplo 1, alcanzando un grado de hidratación  
20. de 8, 9, 10, 11 o 12, dependiendo de la prueba.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 3.

La muestra nº 15 tiene una longitud media de las partículas de 0,22 micras y una relación media de longitud/  
25. anchura de 12:1. El 70% de las partículas tienen una longitud comprendida entre 0,15 y 0,32 micras y una relación longitudinal/anchura comprendida entre 8:1 y 19:1.

La prueba nº 15 se repite por dos veces modificando la temperatura y presión finales. Más concretamente, se utilizan 380°C y 340 atmósferas en la segunda prueba, mien-

tras que 320°C y 280 atmósferas se utilizan en la tercera prueba. Los tres productos exhiben los mismos valores de Hoi,  $\delta_s$  y  $\delta_r/\delta_s$

5. El contenido de telurio de las muestras 15 y 18 se analiza mediante espectrometría de masa: la muestra 15 revela 0,25% en peso de Te con respecto al  $\text{CrO}_2$ , mientras que la muestra 18 revela el 0,33%.

TABLA 3

	Nº de la prueba	Nº de moles de agua de hidratación	% en peso de telurio con respecto al $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ anhidro	Hoi	$\delta_s$	$\delta_r/\delta_s$
10.	12	10	0,1	510	9,1	0,59
	13	11	0,1	495	-	-
	14	9	0,2	480	-	-
15.	15	10	0,2	535	87,1	0,58
	16	11	0,2	535	-	-
	17	12	0,2	520	-	-
	18	10	0,3	480	87,4	0,55
	19	12	0,3	510	-	-
20.	20	9	0,4	415	-	-
	21	10	0,4	480	84,3	0,55
	22	11	0,4	455	-	-
	23	8	0,5	370	87,0	0,44
	24	10	0,5	420	86,1	0,51
25.	25	12	0,5	400	86,3	0,48
	26	10	0,8	360	83,9	0,42

EJEMPLO 27

En este ejemplo la solución de cromato de cromo prepara...

da de conformidad con las modalidades del ejemplo 1 se adiciona con telurio metálico en una cantidad de 0,5% en peso con respecto al  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$  anhidro.

5. Se siguen las modalidades del ejemplo 1 hasta alcanzar un grado de hidratación de 10.

El producto obtenido tiene una fuerza coercitiva de 330 Oersted.

EJEMPLOS 28 - 30

10. Se opera como en el ejemplo 15, a excepción de que se adicionan también otros modificadores, además del  $\text{TeO}_2$ , a la solución de cromato de cromo.

15. En la prueba 28 se adiciona alfa- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , preparado como se ha descrito en el ejemplo 11, en una cantidad tal que se adicione el 0,75% en peso de Fe con respecto al cromato de cromo anhidro.

El producto resultante exhibe las características siguientes:

$$\text{Hci} = 600 \text{ Oersted}; \quad b_s = 84,2 \text{ unidades electromagnéticas/g};$$
$$b_r / b_s = 0,57$$


20. En la prueba 29 se adiciona  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en una cantidad tal que se adicione el 0,50% en peso de Y con respecto al cromato de cromo anhidro. El producto así obtenido exhibe las características siguientes:

$$\text{Hci} = 555 \text{ Oersted}; \quad b_s = 86,2 \text{ unidades electromagnéticas/g};$$
$$b_r / b_s = 0,59.$$

25. En la prueba 30 se adiciona  $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en una cantidad tal que se adicione el 0,50% en peso de Cu con respecto al cromato de cromo anhidro. El producto obtenido exhibe las características siguientes:

Hci = 560 Oersted;  $b_s = 92,9$  unidades electromagnéticas/g  
 $b_r/b_s = 0,59$

REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento se de -
5. claran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana núm. 28915 A/75 del 31 de octubre de 1975.
- 1.- Un procedimiento para la preparación de dióxido de cromo ferromagnético, esencialmente modificado mediante descomposición térmica de cromato de cromo (III) hidratado bajo elevada presión, caracterizado porque se prepara una composición de  $Cr_2(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$ , en donde n está comprendido entre 8 y 12, con pequeñas cantidades de rutenio o telurio o un compuesto de éstos y
10. porque se calienta la composición a temperaturas comprendidas entre 250°C y 500°C bajo una presión de por lo menos 80 atmósferas.
15. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque particularmente se utiliza telurio o un compuesto de éste.
20. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado en su realización porque la cantidad de rutenio o telurio o un compuesto de éstos, calculada como elemento, está comprendida entre
25. 0,05 y 1% en peso con respecto al  $Cr_2(CrO_4)_3$  anhidro.
- 4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque especialmente la cantidad de rutenio o telurio o un compuesto de éstos está comprendida entre 0,1 y 0,5% en peso.
- 

5.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque más particularmente la cantidad de telurio o de su compuesto está comprendida entre 0,1 y 0,2% en peso.

5. 6.- Un procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque n tiene un valor comprendido entre 9 y 12.

10. 7.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque, en el caso del telurio o de su compuesto, n tiene un valor comprendido entre 10 y 11.

15 8.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4 y 6 anteriores, caracterizado porque el compuesto de rutenio es dióxido de rutenio.

9.- Un procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones 1 a 7, anteriores, caracterizado porque el compuesto de telurio es dióxido de telurio.

20 10.- Un procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 320° y 400°C.

25 11 - Un procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión está comprendida entre 200 y 500 atmósferas

12.- Un procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se adiciona rutenio o telurio o un compuesto de és-



tos a una solución acuosa de cromato de cromo (III), y porque la mezcla de partida se prepara evaporando esta solución y secando sucesivamente la pasta así obtenida.

5. 13.- Un procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se adiciona a la mezcla un elemento modificador adicional o un compuesto de éste.

10 14.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque la cantidad del otro elemento modificador o de su compuesto está comprendida entre 0,1 y 1% en peso, calculado como elemento, con respecto al  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$  anhidro.

15 15.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 13 o 14, caracterizado porque el otro elemento modificador es hierro.

16.- Un procedimiento para la preparación de dióxido de cromo ferromagnético.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 Octubre 1976

p.a.

JAME ISEBN

p. p.

Firmador UCSE L. MORA

MLA.