

(18)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 000 749

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100535.0

(51) Int. Cl.²: H 01 F 1/11,
G 11 B 5/62, G 11 B 5/70
C 01 G 49/06

(22) Anmeldetag: 28.07.78

(30) Priorität: 05.08.77 DE 2735316

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4(64) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Brodt, Rudolf, Dr.
Beethovenstrasse 6
D-6940 Weinheim(DE)(72) Erfinder: Jakusch, Helmut, Dr.
Lorscher Ring 6c
D-6710 Frankenthal(DE)(72) Erfinder: Koester, Eberhard, Dr.
Max-Slevogt-Strasse 23
D-6710 Frankenthal(DE)(72) Erfinder: Loeser, Werner, Dr.
Klagenfurter Strasse 16
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Ohlinger, Manfred, Dr.
Anselm-Feuerbach-Strasse 13
D-6710 Frankenthal(DE)(72) Erfinder: Sarnecki, Wilhelm, Dr.
Woogstrasse 48
D-6703 Limburgerhof(DE)(72) Erfinder: Steck, Werner, Dr.
Lorscher Strasse 3
D-6704 Mutterstadt(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen, ferrimagnetischen Eisenoxiden und deren Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferrimagnetischer Eisenoxide durch Entwässern nadelförmiger Eisen (III) oxidhydroxide zu nadelförmigen Eisen (III) oxiden, anschließender Reduktion dieser Eisen-(III)oxide bei Temperaturen zwischen 300 und 650°C mittels in diesem Temperaturbereich zersetzlicher organischer Verbindungen und Oxidation des Reduktionsproduktes mit sauerstoffhaltigen Gasen bei 200 bis 500°C, wobei das eingesetzte nadelförmige Eisen (III) oxidhydroxid aus einem Gemenge aus Goethit und Lepidokrokit mit einem Lepidokrokitanteil von mindestens 60 % besteht und bei Temperaturen von 250 bis 700°C entwässert wird sowie die Verwendung der so hergestellten nadelförmigen ferrimagnetischen Eisenoxide zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger.

EP 0 000 749 A1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/032729

Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen, ferrimagnetischen Eisenoxiden und deren Verwendung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferrimagnetischer Eisenoxide durch Entwässern nadelförmiger Eisen(III)oxidhydroxide zu nadelförmigen Eisen(III)oxiden, anschließender Reduktion dieser Eisen (III)oxide bei Temperaturen zwischen 300 und 650°C mittels in diesem Temperaturbereich zersetzlicher organischer Verbindungen und Oxidation der resultierenden Produkte mit sauerstoffhaltigen Gasen bei 200 bis 500°C sowie deren Verwendung zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger.

15 Nadelförmige ferrimagnetische Eisenoxide, wie Magnetit und Gamma-Eisen(III)oxid, werden seit langem in großem Umfang als magnetisierbares Material bei der Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern eingesetzt. Zur Herstellung des vor allem verwendeten Gamma-Eisen(III)oxids sind bereits eine Vielzahl von Verfahren bekannt
20 geworden. So beschreibt bereits die GB-PS 675 260 ein Verfahren zur Gewinnung von Gamma-Eisen(III)oxid, bei welchem nadelförmiges α -Eisenoxidhydroxid (Goethit) zum α -Eisen(III)oxid entwässert, in reduzierender Atmosphäre

25

Sob/Fe

bei mehr als 300°C zum Magnetit umgewandelt und an Luft bei Temperaturen unterhalb 450°C zum nadelförmigen Gamma-Eisen(III)oxid oxidiert wird. Im Verlaufe der Bemühungen zur Verbesserung der kristallinen, mechanischen und auch magnetischen Eigenschaften solcher Materialien wurde dieser Prozeß in seinen einzelnen Stufen mehrfach variiert, sowie gleichfalls durch Änderung der Einsatzstoffe abgewandelt.

Nahezu gleichzeitig mit den Arbeiten zu dem Verfahren gemäß der britischen Patentschrift wurden nach der in der DE-PS 801 352 offenbarten Weise, nämlich durch Behandlung von unmagnetischen Eisenoxiden mit den Salzen kurzkettiger Carbonsäuren und anschließendem Erhitzen, geeignete magnetische Eisenoxide erhalten. Der danach gewonnene Magnetit läßt sich durch Oxidation bei 200 bis 400°C ebenfalls in Gamma-Eisen(III)oxid überführen.

Durch die US-PS 2 900 236 ist dann bekannt geworden, daß sich sämtliche organische Verbindungen, welche bei Temperaturen unterhalb 540°C unter geringer Teer- und Aschebildung zersetzlich sind, für die Reduktion der unmagnetischen Eisenoxide zum Magnetit eignen. Dazu wird das Eisenoxid mit der gasförmigen, festen oder flüssigen organischen Substanz in Kontakt gebracht und auf eine Temperatur von 540 bis 650°C erhitzt. Während die US-PS 2 900 236 alle entsprechenden organischen Substanzen unter besonderer Nennung von Wachs, Stärke und Öl hierfür als brauchbar angibt, werden in der DE-AS 12 03 656 auf das Eisenoxid aufgefällte Salze löslicher Seifen, in der DE-OS 20 64 804 sowohl höhere Kohlenwasserstoffe, höhere Alkohole und Amine, höhere Fettsäuren und deren Salze sowie Öle, Fette und Wachse, in der DD-PS 91 017 ebenfalls langkettige Carbonsäuren bzw. deren Salze, in der DE-AS 17 71 327 aliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoff-

Atomen gegebenenfalls in Mischung mit Morpholin und in der JP-OS 80 499/1975 organische Verbindungen, wie z.B. Äthanol, enthaltende Inertgase als Reduktionsmittel für die Gewinnung von Magnetit aus unmagnetischen Eisenoxiden angeführt.

- 5 In den genannten vorbekannten Verfahren wird teils unter Luftausschluß erhitzt, wobei die Reaktion auf der Stufe des Magnetits stehenbleibt oder aber in Gegenwart von Luft, wodurch der Magnetit sofort zum Gamma-Eisen(III)oxid oxidiert wird.

10

Ausgangsstoffe für diese Umwandlung der Eisenoxide mittels organischer Substanzen waren hierbei vorwiegend die entsprechenden α -Modifikationen, wie α -FeOOH oder α -Fe₂O₃, jedoch wurde auch bereits δ -FeOOH (DE-AS 12 03 656) sowie

15

γ -FeOOH (DE-OS 22 12 435) mit Erfolg eingesetzt.

- Die angegebenen vielfältigen Bemühungen zur Verbesserung der für die Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern geeigneten magnetischen Eisenoxiden machen das Be-
- 20 streben offenbar, auf diese Weise sowohl den steigenden technischen Anforderungen an die Informationsträger zu begegnen als auch die Nachteile anderer ebenfalls einsetzbarer magnetischer Materialien auszugleichen.

- 25 Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, die bekannten nadelförmigen ferrimagnetischen Eisenoxide zu verbessern und von den bisherigen Nachteilen zu befreien. Insbesondere war Aufgabe der Erfindung, nadelförmiges Gamma-Eisen(III)oxid bereitzustellen, das sich durch hohe Werte
- 30 bei der Koerzitivfeldstärke und der Remanenz, durch gute Kristallinität und durch mechanische und magnetische Stabilität auszeichnet.

- Es wurde nun gefunden, daß sich nadelförmige ferrigmagnetische Eisenoxide durch Entwässern nadelförmiger Eisen(III)oxidhydroxide zu nadelförmigen Eisen(III)oxiden, anschließender Reduktion dieser Eisen(III)oxide bei Temperaturen zwischen 300 und 650°C mittels in diesem Temperaturbereich zersetzlicher organischer Verbindungen und Oxidation des Reduktionsproduktes mit sauerstoffhaltigen Gasen bei 200 bis 500°C mit den gemäß der Aufgabe geforderten Eigenschaften erhalten lassen, wenn das eingesetzte nadelförmige Eisen(III)oxidhydroxid aus einem Gemenge aus Goethit und Lepidokrokit mit einem Lepidokrokitanteil von mindestens 60 % besteht und bei Temperaturen von 200 bis 700°C entwässert wird.
- Besonders vorteilhaft ist es, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren die nadelförmigen Eisen(III)oxidhydroxide des Gemenges ein Längen-zu-Dickenverhältnis von mindestens 10 aufweisen und bei 300 bis 650°C entwässert werden.
- Die aus Goethit und Lepidokrokit zusammengesetzten Eisen(III)oxidhydroxide bestehen zu 60 bis 98, vorzugsweise zu 70 bis 98 % aus Lepidokrokit. Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Gemenge lassen sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen aus Eisen(III)salzlösungen mit Alkalien unter gleichzeitiger Oxidation herstellen. Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, aus einer wäßrigen Eisen(II)-chloridlösung mittels Alkalien, wie Kalihydroxid oder Ammoniak, bei Temperaturen zwischen 10 und 32°C und kräftigem Rühren zur Erzeugung feiner Luftblasen, Eisen(III)oxidhydrat-Keime bis zu einer Menge von 25 bis 60 Molprozent des eingesetzten Eisens zu bilden, aus denen dann anschließend bei einer Temperatur zwischen 25 und 70°C und bei einem durch Zusatz weiterer Alkalimengen eingestellten pH-Wert von 4,0 bis 5,8 unter intensiver Luftverteilung durch Zuwachs das Endprodukt entsteht.

Nach beendetem Wachstum soll der Feststoffgehalt an Eisen-⁷
(III)oxidhydroxid in der wäßrigen Suspension zwischen 10
und 50 g/l, bevorzugt bei 15 bis 45 g/l, liegen. Nach dem
Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags werden die
5 so erhaltenen Eisen(III)oxidhydrat-Gemenge bei 60 bis
200°C getrocknet.

Nach der beispielhaft angeführten Verfahrensweise lassen
sich stabile Kristallnadeln des Goethit-Lepidokrokite-Gemen-
10 ges mit mindestens 60 % Lepidokrokite erhalten, welche nahe-
zu keine dendritischen Verzweigungen aufweisen.

Weitere Kennzeichen der zum Einsatz beim erfindungsgemäßen
Verfahren geeigneten nadelförmigen Goethit-Lepidokrokite-Ge-
15 menge sind eine mittlere Teilchengröße von 0,2 bis 1,5 und
bevorzugt von 0,3 bis 1,2 µm. Das Längen-zu-Dicken-Verhält-
nis ist mindestens 10, wobei sich entsprechende Verhält-
nisse von 12 bis 40 als zweckmäßig herausgestellt haben.
Die Teilchenoberfläche gemessen nach BET liegt zwischen
20 18 und 70 m²/g.

Wird ein derart charakterisiertes Goethit-Lepidokrokite-
Gemenge vor der an sich bekannten Weiterverarbeitung zu
ferrimagnetischen Eisenoxiden erfindungsgemäß bei Tempe-
25 raturen zwischen 200 und 700°C, vorzugsweise zwischen 300
und 650°C und insbesondere zwischen 450 und 600°C entwäs-
sert, so lassen sich überraschenderweise die Werte für
Koezitivfeldstärke und Remanenz der daraus erhältlichen
Endprodukte verbessern. Die Entwässerung läßt sich sowohl
30 in Luft wie auch in Inertgasatmosphäre durchführen.

Das nach dem Entwässerungsschritt vorhandene Produkt wird
in an sich bekannter Weise mit weitgehend asche- und teer-
frei zersetzlichen organischen Substanzen bei Temperaturen
35 zwischen 300 und 650°C zu nadelförmigen ferrimagnetischen

Eisenoxiden umgewandelt.

Zu diesem Zweck wird das entwässerte Goethit-Lepidokrokit-Gemenge mit der festen oder flüssigen organischen Substanz mechanisch vermischt oder in einer geeigneten Lösung oder Suspension der Substanz damit überzogen und anschließend unter Inertgas auf Temperaturen von 300 bis 650°C erhitzt. In gleicher Weise ist das Verfahren mittels gasförmiger organischer Substanzen, die dem Inertgas zudosiert werden, durchführbar. Als im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbare organische Substanzen lassen sich alle nach dem Stand der Technik als geeignet angegebenen Verbindungen verwenden, soweit sie sich bei Temperaturen zwischen 300 und 650°C zusetzen lassen. Zweckmäßigerweise verwendet man hierzu höhere Fettsäuren, deren Derivate, Glyzerin, Inertgas/Alkoholdampf-Gemische und auch Methan. Je nach verwendeter organischer Substanz und entsprechend ausgewählter Reaktionstemperatur ist die Umwandlung des entwässerten Goethit-Lepidokrokit-Gemenges zum nadelförmigen Magnetit nach etwa 1 bis 120 Minuten beendet.

Der nach dieser Reduktionsreaktion erhaltene nadelförmige Magnetit wird üblicherweise zum Gamma-Eisen(III)oxid oxidiert, zweckmäßig durch Überleiten von Luft oder Zugabe von Sauerstoff bei Temperaturen von 200 bis 500°C.

Wird jedoch die angegebene Umwandlungsreaktion nicht unter Inertgas, sondern bereits in Gegenwart von Sauerstoff, wie z.B. Luft, durchgeführt, so kann direkt Gamma-Eisen(III)-oxid erhalten werden, wenn hierbei die Oxidation bei Temperaturen unterhalb etwa 500°C erfolgt.

Die erfindungsgemäß hergestellten nadelförmigen ferrimagnetischen Eisenoxide, vor allem das γ -Eisen(III)oxid, zeigen unerwartet vorteilhafte Eigenschaften bei der Ver-

wendung als Magnetpigmente für die Herstellung von Magneto-
grammträgern. Zur Herstellung von magnetischen Schichten
wird das Gamma-Eisen(III)oxid in polymeren Bindemitteln
dispergiert. Als Bindemittel eignen sich für diesen Zweck
5 bekannte Verbindungen, wie Homo- und Mischpolymerisate von
Polyvinylderivaten, Polyurethanen, Polyestern und ähnliche.
Die Bindemittel werden in Lösungen in geeigneten organi-
schen Lösungsmitteln verwendet, die gegebenenfalls weitere
Zusätze enthalten können. Die magnetischen Schichten werden
10 auf starre oder biegsame Träger wie Platten, Folien und
Karten aufgebracht.

Die gemäß der Erfindung hergestellten nadelförmigen ferri-
magnetischen Eisenoxide, insbesondere das auf diese Weise
15 erhältliche Gamma-Eisen(III)oxid, unterscheiden sich deut-
lich von den bekannten Gamma-Eisen(III)oxiden durch ihre
gleichmäßigere Nadelform, da eine Agglomeration durch Zu-
sammensintern vermieden ist, durch ihre verbesserte Kristal-
linität und durch die höhere Koerzitivfeldstärke und Rema-
20 nenz, welche überraschenderweise bei dem erfindungsgemäßen
Verfahren zu erzielen sind. Diese Verbesserungen beim Mag-
netmaterial machen sich auch sehr deutlich bei den daraus
hergestellten Magnetbändern bemerkbar.

25 Der Gegenstand der Erfindung wird anhand folgender Beispie-
le erläutert.

Die magnetischen Pulverwerte werden durch Messung einer
auf ein Stopfgewicht von $D = 1,2 \text{ g/cm}^3$ gebrachten Oxid-
30 probe mit einem konventionellen Schwingmagnetometer bei
100 kA/m Meßfeldstärke bestimmt. Die Koerzitivfeldstärke
(H_c) wird in $[\text{kA/m}]$, die spezifische Remanenz (M_r/ρ) und
die spezifische Magnetisierung (M_m/ρ) werden in $[\text{nT cm}^3/\text{g}]$
angegeben.

Beispiel 1

In einem 26-l-Reaktionsgefäß werden 7,31 Mol FeCl_2 (926,6 g) mit VE-Wasser zu 9 l gelöst und bei gleichzeitigem Durchleiten von 500 l Stickstoff/h eine Temperatur von 26°C eingestellt. Unter Rühren mit 500 Upm werden dann in 30 bis 40 Minuten 7,38 Mol NaOH (295,2 g) gelöst in 4,5 l VE-Wasser hinzugefügt. Nach beendetem NaOH-Eintrag wird 10 Minuten nachgerührt und dann anstelle von Stickstoff je Stunde 150 l Luft eingeleitet bis der pH-Wert auf etwa 3,4 abgefallen ist. Nach 2 h 30 Minuten wurde auf diese Weise eine orangefarbene Keimsuspension erhalten.

Unter weiterem Rühren mit 500 Upm und Durchleiten von 150 l Luft/h wird die Keimsuspension auf 40°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die Luftmenge auf 400 l/h erhöht und der pH-Wert durch Zulauf von wäßriger Natronlauge auf $\text{pH} = 4$ bis zum Reaktionsende gehalten. Dauer des Wachstums: 2 Stunden 40 Minuten.

Die Suspension wird auf eine Filternutsche mit Wasser gewaschen bis das Filtrat chloridfrei ist und dann bei 130°C im Trockenschrank getrocknet.

Das resultierende Eisenoxidhydroxid stellt ein Gemenge aus 94 % Lepidokrokit und 6 % Goethit dar, weist ein Längen-zu-Dicken-Verhältnis von 31 und eine spezifische Oberfläche nach BET von $34,7 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

Dieses Goethit-Lepidokrokit-Gemenge wird zur Entwässerung an Luft eine Stunde lang auf 490°C erhitzt. Das dabei entstehende Produkt wird nun mit 2 Gew.% Stearinsäure vermischt, in drei gleiche Proben 1A, 1B und 1C geteilt und bei den in Tabelle 1 genannten Bedingungen unter Stickstoff zum Magnetit umgewandelt und an Luft zum Gamma-Eisen(III)oxid

oxidiert. Die magnetischen Eigenschaften sind ebenfalls in Tabelle 1 angeführt.

Vergleichsversuch 1

5

Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren, jedoch wird das Goethit-Lepidokrokit-Gemenge vor der Umwandlung und der Oxidation nicht entwässert. Reaktionsbedingungen und Meßergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

10

Tabelle 1

15	Umwandlung		Oxidation		M-Werte		
	T [°C]	Dauer [Min]	T [°C]	Dauer [Min]	H _c	M _m /ρ	M _r /ρ
Beispiel 1							
	Probe A	480	20	175	90	25,6	76 36
	" B	470	20	290	90	25,9	76 41
20	" C	488	20	297	90	25,5	79 42
Vergl. Vers. 1							
	Probe A	490	20	275	90	20,7	75 37
	" B	510	20	285	60	20,9	78 38

25

Beispiel 2

Auf der Basis der Verfahrensweise gemäß Beispiel 1 werden Eisen(III)oxidhydroxid-Gemenge mit einem Lepidokrokit-Anteil von 72 % mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 33,2 m²/g hergestellt. Diese Goethit-Lepidokrokit-Gemenge werden an Luft bei den in der Tabelle 2 angegebenen Temperaturen jeweils eine Stunde lang entwässert, dann bei

35

300°C unter Überleiten eines Stickstoff-Methanoldampf-Gemisches zum Magnetit reduziert und dann an Luft bei 400°C zum Gamma-Eisen(III)oxid oxidiert. Das Stickstoff-Methanol-Gemisch entsteht beim Durchleiten von Stickstoff in einer Menge von 50 l je Stunde durch einen auf 105°C erhitzten Behälter, dem Methanol zudosiert wird. Die resultierenden magnetischen Werte der Versuche sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

10

Tabelle 2

Beispiel	Entwässerung °C	Reduktion °C	Oxidation °C	H _c	M _m /g	M _r /g	BET m ² /g
Vers. 1	ohne Entwässerung	300	400	22,1	77	42	24,5
Vers. 2	300	300	400	23,2	76	42	20,6
Vers. 3	400	300	400	24,1	74	41	22,1
Vers. 4	500	300	400	26,1	80	45	19,2
Vers. 5	600	300	400	27,0	78	46	18,7

25 Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 4 Goethit-Lepidokrokit-Gemenge hergestellt. Die Probe D in einem 26-l-Reaktionsgefäß, die Proben E - G in einem 700-l-Rührkessel (Tabelle 3).

35

Tabelle 3

	Beispiel	Keimbil-		Wachstum bei		S_{N_2} [m ² /g]	Röntgenunter-	
		dung [°C]	Zeit [min]	40°C Zeit [min]	pH		suchung %	γ-FeOOH α-FeOOH
5	Probe D	30	90	80	5,0	33,8	92	8
	Probe E	25	215	255	5,0-5,5	23,6	82	18
	Probe F	30	90	90	5,0	25,5	94	6
10	Probe G	18	180	255	4-5	30,8	96	4

Die Umwandlungsbedingungen und die Magnetpulverwerte sind in den folgenden Tabellen 4 und 5 wiedergegeben.

15

20

25

30

35

Tabelle 4

Ausgangs- produkt	Entwässerung	Reduktion		Oxidation		Magnetpulverwerte	
		Reduktions- mittel	T [°C]	Zeit [min]	T [°C]	Zeit [min]	H _c M _m /S M _r /S
Probe D	30 min; 500°C	Mischung aus 1,2% Stearin- säure	600	30	230	90	27,8 75 42
		1,2% Stearin- säureamid 0,6% Lecithin					
	nicht entwässert		600	30	230	90	22,2 73 31
Probe E	30 min; 520°C	Mischung aus 1% Stearin- säure	520-550	30	280	90	24,4 78 41
		2% Talgfett- alkohol					
	nicht entwässert		520-550	30	280	90	21,4 75 39

In Tabell 5 sind Proben aufgeführt, die in 30 Minuten bei der niedrigeren Entwässerungstemperatur von 400°C entwässert und danach zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ umgewandelt wurden.

5

Tabelle 5

	Ausgangs- produkt FeOOH	Reduktionsmittel	Reduktion		Oxidation		H_c
			$[\text{C}]^T$	Zeit [min]	$[\text{C}]^T$	Zeit [min]	
10	F	3 % Stearin- säureamid	600	30	280	30	25,7
	G	3 % Glycerin- trioleat	520	25	230	60	23,0
15	E	3 % Glycerin	520	25	230	60	23,4

Beispiel 4

20 49,5 l einer 30,1 %igen FeCl_2 -Lösung und 180 l Trinkwasser werden in einem 700-l-Kessel vorgelegt. Der pH-Wert der Vorlage betrug 3,6; die Temperatur lag bei 16°C .

25 Innerhalb 30 Minuten wurden unter Rühren 120 l einer wäßrigen Lösung von NaOH, hergestellt aus 97,2 l Trinkwasser und 22,8 l einer 25 %igen Natronlauge, eingetragen. Dies entspricht einer 56 %igen Ausfällung bezogen auf Fe(II). Nach der Laugenzugabe wurden ein pH-Wert von 7,2 und eine Temperatur von 17°C gemessen.

30

Nach beendetem NaOH-Eintrag wird 5 Minuten nachgerührt und dann zur Oxidation 5 m^3 Luft/h eingeleitet. Innerhalb von 40 Minuten wurde gleichzeitig die Temperatur auf 24°C erhöht. Nach 4 Stunden und 5 Minuten war die Keimbildung beendet. Der pH-Wert war auf 3,4 abgefallen.

35

- Unter weiterem Durchleiten von 5 m^3 Luft/h wurde die Keim-
suspension in 1 Stunde auf 20 Minuten auf 33°C erwärmt. Da-
nach wurde die Luftmenge auf $8 \text{ m}^3/\text{h}$ erhöht und durch Zuga-
be von wäßriger Natronlauge der pH-Wert auf 5,5 eingestellt.
5 und bis Reaktionsende auf diesem Wert geregelt. Beginnend
mit der Erhöhung der Luftmenge auf $8 \text{ m}^3/\text{h}$ wurde gleichzei-
tig in 30 Minuten auf 38 bis 39°C aufgeheizt und diese Tem-
peratur bis zum Ende der Wachstumsreaktion gehalten.
- 10 Nach 1 Stunde und 40 Minuten war die Oxidation zu Ende.
Nach der Filtration über eine Filterpresse wird das Produkt
mit Wasser gewaschen bis das Filtrat chloridfrei ist und
dann bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.
- 15 Das resultierende Eisen(III)oxidhydrat stellt ein Gemenge
aus 92 % Lepidokrokit und 8 % Goethit dar, weist ein Län-
gen-zu-Dicken-Verhältnis von 16 auf und eine spezifische
Oberfläche nach BET von $23,3 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 20 Von diesem Goethit-Lepidokrokit-Gemenge werden 200 g zur
Entwässerung an Luft 30 Minuten lang auf 500°C erhitzt.
Das dabei entstehende Produkt wird mit 2 % Stearinsäure
gemischt und dann in einem Trockenschrank 30 Minuten lang
bei 110 bis 120°C gehalten. Die nachfolgende Reduktion
25 zu Fe_3O_4 wurde bei 550°C in 30 Minuten, die Oxidation zu
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit Luft nach dem Abkühlen des Fe_3O_4 auf 280°C
in 90 Minuten durchgeführt (Probe H).
- Eine Vergleichsprobe J wurde ohne die Entwässerung aus dem
30 gleichen Ausgangsprodukt bei sonst gleichen Bedingungen
hergestellt (Tabelle 6).

Tabelle 6

		H_c	$M_m/\%$	$M_r/\%$
5	Probe H	26,8	82	43
	Vergleichsprobe J	21,7	79	36

10 Aus den beiden Gamma-Eisen(III)oxid-Proben H und J werden Magnetpigmentdispersionen und anschließend Magnetbänder hergestellt.

15 Zur Herstellung der beiden Magnetdispersionen werden Topfmühlen mit 8 000 Teilen Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm gefüllt und anschließend mit 700 Teilen des jeweiligen Magnetmaterials, 420 Teilen eines Gemisches aus gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Dioxan, 8,75 Teilen Lecithin, 8,75 Teilen eines neutralen Polyaminoamidsalzes und 210 Teilen einer 20 %igen Lösung eines Copolymerisates aus 20 80 % Vinylchlorid, 10 % Dimethylmaleinat und 10 % Diäthylmaleinat (K-Wert = 58) in einem Gemisch aus gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Dioxan versehen. Die Mischung wird 40 Stunden vordispersiert. Anschließend werden 1 090 Teile einer 10 %igen Lösung eines thermoplastischen Polyesterurethans aus Adipinsäure, 1,4-Butandiol und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in einem Gemisch aus gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Dioxan, 0,7 Teile Polydimethylsiloxan zugesetzt. Nach weiterem 5-stündigem Dispergieren wird die erhaltene Magnetdispersion unter Druck durch ein Filter 30 von 5 μ m Porenweite filtriert. Mit einem Linealgießer wird nach der üblichen Technik eine 6 μ m starke Polyäthylenterephthalatfolie mit der Magnetdispersion beschichtet und nach Durchlaufen eines Magnetfeldes bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C getrocknet. Nach der Trocknung trägt 35 die Folie eine Magnetschicht von 5 μ m Dicke. Durch Hin-

durchführen zwischen beheizten Walzen (80°C unter einem Liniendruck von ca. 3 kg/cm) wird die Magnetschicht verdichtet. Die beschichtete Folie wird in Bänder von 6,25 mm Breite geschnitten.

5

Die elektroakustische Messung erfolgt nach DIN 45 512, Teil II.

Die Meßergebnisse enthält Tabelle 7.

10

Tabelle 7

		Probe H	Probe J
15	Bandmagnetwerte		
	H_c [kA/m]	25,8	21,0
	M_m [mT]	170	167
	M_r [mT]	147	125
20	M_r/M_m	0,86	0,75
	E_{333}	0	+0,3
	E_{10} kHz	-0,4	-1,8
	A_T	-0,5	-2,0
	A_H	0	-2,8
25	RG_o -A-Kurve	-1,3	-1,5
	Kd	+2	-0,3

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen ferrimagnetischen Eisenoxiden durch Entwässern nadelförmiger Eisen(III)oxidhydroxide zu nadelförmigen Eisen(III)-oxiden, anschließender Reduktion dieser Eisen(III)-oxide bei Temperaturen zwischen 300 und 650°C mittels in diesem Temperaturbereich zersetzlicher organischer Verbindungen und Oxidation des Reduktionsproduktes mit sauerstoffhaltigen Gasen bei 200 bis 500°C, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte nadelförmige Eisen(III)oxidhydroxid aus einem Gemenge aus Goethit und Lepidokrokit mit einem Lepidokrokitanteil von mindestens 60 % besteht und bei Temperaturen von 250 bis 700°C entwässert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nadelförmigen Eisen(III)oxidhydroxide des Gemenges ein Längen-zu-Dicken-Verhältnis von mindestens 10 aufweisen und bei 300 bis 650°C entwässert werden.
3. Verwendung der gemäß Anspruch 1 hergestellten nadelförmigen ferrimagnetischen Eisenoxide als magnetisches Material zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000749

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0535

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	FR - A - 2 130 407 (PFIZER INC) & DE - A - 2 212 435 * Seite 26, Anspruch 7; Seite 2, Zeilen 32-40 *	1-3	H 01 F 1/11 G 11 B 5/62 G 11 B 5/70 C 01 G 49/06
	US - A - 3 082 067 (FRANZ HUND) * Spalte 3, Anspruch 1 *	1-3	
	ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, Teil 13, November 1960, Seiten 932-935, Morphology of synthetic submicroscopic crystals of α and γ FeOOH and of γ Fe ₂ O ₃ prepared from FeOOH, G.W.van Oosterhout * Seite 932, Zusammenfassung und Seite 933, linke Spalte, Zeilen 26-27 *	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) H 01 F 1/11 G 11 B 5/62 G 11 B 5/70 C 01 G 49/06
	JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN, Teil 18, Nr. 1, Januar '63, Seiten 106-116, An electron diffraction study and a theory of the transformation from γ Fe ₂ O ₃ to α Fe ₂ O ₃ , Sakeji Kachi * Seite 107, Spalte 2 und Seite 109, linke Spalte, Zeilen 1-13 *	1-3	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 27-10-1978	Prüfer LIBBERECHT-VERBEECK