



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 024 692
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80104974.3

(51) Int. Cl.³: **H 01 F 1/06**
B 22 F 9/22, G 11 B 5/70

(22) Anmeldetag: 21.08.80

(30) Priorität: 01.09.79 DE 2935357

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.81 Patentblatt 81/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Steck, Werner, Dr.
Lorscher Strasse 3
D-6704 Mutterstadt(DE)

(72) Erfinder: Sarnecki, Wilhelm, Dr.
Woogstrasse 48
D-6703 Limburgerhof(DE)

(72) Erfinder: Marosi, Laszlo, Dr.
Leuschnerstrasse 22
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Ohlinger, Manfred, Dr.
Anselm-Feuerbach-Strasse 13
D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Autzen, Horst, Dr.
Hinter den Ruestern 20
D-6713 Freinsheim(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferromagnetischer Eisenteilchen und deren Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nadelförmigem ferromagnetischen Eisenteilchen durch Reduktion von mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehenen Eisen(III)oxid, das durch Tempern von nadelförmigem Eisen(III)oxidhydroxid bei 250 bis 390°C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck von mindestens 30 mbar erhalten wird, mit Wasserstoff bei 275 bis 425°C und die Verwendung dieser Eisenteilchen zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.

EP 0 024 692 A2

Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferromagnetischer Eisenteilchen und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 nadelförmigen ferromagnetischen Eisenteilchen durch Reduktion von mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehenen Eisen(III)oxid, das durch Tempern von nadelförmigem Eisen(III)oxidhydroxid erhalten wird, mit Wasserstoff bei 275 bis 425°C und die Verwendung dieser Eisenteilchen zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.
10

Ferromagnetische Metallpulver und Metalldünnschichten sind wegen ihrer hohen Sättigungsmagnetisierung und der erreich-
15 ten hohen Koerzitivfeldstärke von besonderem Interesse für die Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern, da sich auf diese Weise das Energieprodukt und die Informationsdichte erheblich steigern läßt und solche Aufzeichnungsträger gegenüber dem jetzigen Standard schmalere
20 Signalbreiten und bessere Signalamplituden ergeben.

Bei der Verwendung von nadelförmigen ferromagnetischen Metallpulvern als magnetisierbare Materialien bei der Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern lassen sich
25 im Gegensatz zu homogenen Metalldünnschichten zwar die mechanischen Eigenschaften solcher Informationsträger

30

35 Sob/BL

5 durch eine geeignete Auswahl der polymeren organischen Bindemittelsysteme in weiten Grenzen beeinflussen, jedoch sind dann außer an die magnetischen Eigenschaften noch weitere Anforderungen hinsichtlich Form, Größe und Dispergierbarkeit der Metallteilchen zu stellen.

10 Hohe Koerzitivfeldstärke und hohe Remanenz sind bei Materialien für magnetische Speicherschichten Voraussetzung. Deshalb müssen die entsprechenden Metallteilchen magnetisches Einbereichsverhalten zeigen, außerdem sollte die vorhandene bzw. durch die magnetische Ausrichtung im Band zusätzlich erzielbare Anisotropie durch äußere Einwirkungen, wie z.B. Temperatur oder mechanische Belastung, nur wenig zu beeinträchtigen sein, d.h. die kleinen Teilchen sollten
15 formanisotrop, im bevorzugten Fall nadelförmig sein, und sie sollten im allgemeinen in der Größe zwischen 10^2 und 10^4 Å liegen.

20 Es ist bekannt, Eisenteilchen der beschriebenen Art durch Reduktion feinverteilter nadelförmiger Eisenverbindungen, wie z.B. der Oxide, mit Wasserstoff oder einem anderen gasförmigen Reduktionsmittel herzustellen. Damit die Reduktion mit einer für die Praxis geeigneten Geschwindigkeit stattfindet, muß man sie bei Temperaturen von über 300°C
25 durch führen. Dies bringt jedoch die Schwierigkeit mit sich, daß die gebildeten Metallteilchen sintern. Dadurch entspricht jedoch die Teilchenform nicht mehr derjenigen, wie sie für die magnetischen Eigenschaften erforderlich ist.

30 Zur Verminderung der Reduktionstemperatur wurde bereits vorgeschlagen, durch Aufbringen von Silber oder Silberverbindungen auf die Oberfläche von feinverteiltem Eisenoxid die Reduktion zu katalysieren (DE-OS 20 14 500). Ebenso
35 ist die Behandlung des Eisenoxids mit Zinn(II)-chlorid beschrieben worden (DE-OS 19 07 691).

Die katalytische Beschleunigung der Reduktion von bevorzugt nadelförmigen Ausgangsverbindungen ergibt jedoch im allgemeinen weit kleinere Nadeln als das Ausgangsprodukt mit einem außerdem geringen Längen-/Dickenverhältnis. Das
5 hat zur Folge, daß das Endprodukt ein ziemlich großes Teilchengrößenspektrum aufweist. So ist aber bekannt, daß die Teilchengrößenabhängigkeit von Koerzitivkraft und Remanenz bei magnetischen Stoffen in der Größenordnung der Einbereichteilchen sehr stark ist. Kommen hierzu noch die
10 Einflüsse, welche durch einen Anteil superparamagnetischer Teilchen auftreten, die als Bruchstücke bei der oben genannten Verfahrensweise entstehen können, dann sind solche magnetischen Materialien ungeeignet für den Einsatz bei der Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger. Bei
15 solchen heterogenen Mischungen ist die magnetische Feldstärke, welche zum Ummagnetisieren der Teilchen nötig ist, sehr unterschiedlich, und auch die Verteilung der remanenten Magnetisierung als Funktion des angelegten äußeren Feldes ergibt eine wenig steile Remanenzkurve.

20 Auch konnten Versuche, die zu reduzierenden Eisenoxide mit einer Oberflächenüberzugsschicht zu versehen, um die durch die erforderliche Reduktionstemperatur eintretende Sinterung der einzelnen Teilchen zu verhindern, wie z.B. in den
25 DE-OSen 24 34 058, 24 34 096, 26 46 348 und 27 14 588 beschrieben, nicht voll befriedigen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferromagnetischer Eisenteilchen bereitzustellen, mit welchem sich auf einfache Weise ausgeprägt formanisotrope Teilchen mit hohen Werten für Koerzitivfeldstärke, Remanenz und relative Remanenz.
30

Es wurde nun gefunden, daß sich nadelförmige ferromagnetische Eisenteilchen aus nadelförmigem, mit einem formstabi-
35

- flisierenden Oberflächenüberzug versehenen Eisen(III)oxid durch Reduktion mit Wasserstoff bei 275 bis 425°C mit den geforderten Eigenschaften herstellen lassen, wenn das eingesetzte nadelförmige Eisen(III)oxid aus nadelförmigem
- 5 Eisen-(III)oxidhydroxid durch Tempern während 10 Minuten bis 10 Stunden bei 250 bis 390°C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck (p_{H_2O}) von mindestens 30 mbar erhalten wird.
- 10 In besonders vorteilhafter Weise wird für das erfindungsgemäße Verfahren als Ausgangsmaterial Eisen(III)oxidhydroxid in Form von Lepidokrokit (γ -FeOOH) oder eines Gemenges aus Goethit (α -FeOOH) und Lepidokrokit, jedoch mit einem Mindestgehalt an Lepidokrokit von 20 Gewichtsprozent,
- 15 eingesetzt und dieses Material 10 Minuten bis 10 Stunden bei 250 bis 390°C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem auf Normalbedingungen bezogenen Wasserdampfpartialdruck von 30 bis 1013 mbar getempert.
- 20 Die genannten Eisen(III)oxidhydroxide sind durch eine spezifische Oberfläche nach BET von 20 bis 75 m²/g, eine mittlere Teilchenlänge zwischen 0,2 und 1,5 und bevorzugt zwischen 0,3 und 1,2 μ m und ein Längen-zu-Dicken-Verhältnis von mindestens 10, zweckmäßigerweise 10 bis 40 charakterisiert. Sie lassen sich aus Eisen(II)salzlösungen mit
- 25 Alkalien unter gleichzeitiger Oxidation, wie z.B. in der DE-AS 10 61 760, herstellen. Dazu werden aus einer wässrigen Eisen(II)chloridlösung mittels Alkalien, wie Alkalihydroxid oder Ammoniak, bei Temperaturen zwischen 10 und
- 30 36°C unter kräftigem Rühren zur Erzeugung feiner Luftblasen Eisen(III)oxidhydrat-Keime bis zu einer Menge von 25 - 60 Mol% des eingesetzten Eisens gefällt, aus welchen dann anschließend bei einer Temperatur zwischen 20 und 70°C und bei einem durch Zusatz weiterer Alkalimengen eingestellten
- 35 pH-Wert von 4,0 bis 5,8 unter intensiver Luftverteilung durch Zuwachs das Endprodukt entsteht. Nach beendetem

Wachstum soll der Feststoffgehalt an Eisen(III)oxidhydroxid in der wäßrigen Suspension zwischen 10 und 70 g/l, bevorzugt bei 15 - 65 g/l, liegen. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags werden die so erhaltenen
5 Eisen(III)oxidhydrate bei 60 bis 200°C getrocknet.

Diese für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlichen Eisen(III)oxidhydroxide werden nun in bekannter Weise mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehen,
10 welcher am Erhalt der äußeren Form während der weiteren Umarbeitungsschritte mitwirkt. Hierzu geeignet ist z.B. die Behandlung der Eisen(III)oxidhydroxide mit einem Erdalkalikation und einer Carbonsäure bzw. einer anderen organischen Verbindung, welche mindestens zwei zur Chelat-
15 bildung mit dem Erdalkalikation befähigte Gruppierungen besitzt. Diese Verfahren sind in den DE-OSen 24 34 058 und 24 34 096 beschrieben.

Ebenso bekannt und in der DE-OS 26 46 348 ausgeführt ist
20 die formstabilisierende Ausrüstung der Eisen(III)oxidhydroxide an ihrer Oberfläche mit hydrolysebeständigen Sauerstoffsäuren des Phosphors, deren Salze oder Ester und aliphatischen ein- oder mehrbasischen Carbonsäuren. Als hydrolysebeständige Substanzen kommen Phosphorsäure,
25 lösliche Mono-, Di- oder Triphosphate wie Kalium-, Ammoniumdihydrogenphosphat, Dinatrium- oder Dilithium-orthophosphat, Trinatriumphosphat, Natriumpyrophosphat und Metaphosphate, wie Natriummetaphosphat, in Frage. Die Verbindungen können allein oder in Mischung untereinander
30 angewandt werden. In vorteilhafter Weise lassen sich die Ester der Phosphorsäure mit aliphatischen Monoalkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. tert.-Butylester der Phosphorsäure einsetzen. Carbonsäuren im Rahmen des Verfahrens sind gesättigte oder auch ungesättigte aliphatische
35 Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen und bis zu 3 Säure-

gruppen, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome der aliphatischen Kette durch Hydroxy- oder Aminoreste substituiert sein können. Besonders geeignet sind Oxidi- und Oxitricarbonsäuren, wie Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure.

Die in der beschriebenen Weise formstabilisierend ausgerüsteten Eisen(III)oxidhydroxide werden nun gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen zwischen 250 bis 390°C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck von mindestens 30 mbar 10 Minuten bis 10 Stunden lang getempert. Das Endprodukt ist ein mit dem entsprechend der vorangegangenen Ausrüstung ausgebildeten Oberflächenüberzug versehenes nadelförmiges Eisen(III)oxid.

Diese Temperung läßt sich diskontinuierlich oder kontinuierlich vornehmen. So sind für eine chargenweise Entwässerung Reaktoren wie Muffelöfen, Drehrohröfen oder Wirbelöfen geeignet. Zur besseren Durchmischung lassen sich hier Luft, Inertgase oder Luft-Inertgas-Gemische über oder durch das ruhende oder bewegte Eisenoxid leiten, wobei diese Gase zuvor mit der entsprechenden Menge an Wasserdampf beladen werden. Zweckmäßigerweise werden die Gase oder Gasgemische bei Temperaturen zwischen 40°C und dem Siedepunkt des Wassers, insbesondere zwischen 50°C und dem Siedepunkt des Wassers mit Wasserdampf gesättigt und in diesem Zustand in die Reaktoren eingeleitet. Das Wasser kann natürlich auch in Form vom Dampf direkt bzw. den übrigen Gasen zugemischt werden. Die Temperung läßt sich besonders günstig in kontinuierlichen Reaktoren, z.B. in einem kontinuierlichen Drehrohröfen, durchführen, da hier außer dem Wasserdampf im durchgeleiteten Gas zusätzlich Wasserdampf aus der Entwässerungsreaktion des Eisen(III)-oxidhydroxids ständig in gleicher Menge nachgeliefert wird. Hierbei kann daher auch ohne oder mit geringen

Gasströmen gearbeitet werden. Nach kurzer Einstellzeit ist der entsprechende geforderte Wasserdampfpartialdruck von vorzugsweise 70 bis 1013 mbar im Reaktionsraum erreicht.

- 5 In einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Eisen(III)oxidhydroxid der angegebenen Zusammensetzung unmittelbar dieser Temperung unterzogen und erst anschließend - wie beschrieben - oberflächlich ausgerüstet.

10

Zur Herstellung der nadelförmigen ferromagnetischen Eisenteilchen wird das mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehene Eisen(III)oxid in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff bei 275 bis 425, vorzugsweise bei

15

300 bis 400°C reduziert. Es empfiehlt sich, die so erhaltenen feinteiligen Eisenpulver durch Überleiten eines Luft- oder

Sauerstoff-Inertgas-Gemisches zu passivieren, da sich damit der pyrophore Charakter der nadelförmigen Eisenteilchen mit einer Länge zwischen 0,1 bis 0,8 μm und einem Längen-zu-Dicken-Verhältnis von 5 bis 25 : 1 beherrschen läßt.

20

- 25 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, nadelförmige ferromagnetische Eisenteilchen herzustellen, die sich durch eine ausgeprägte Formanisotropie auszeichnen. Dies wird dadurch erreicht, daß die Ausgangsprodukte sowohl weitgehend dendritenfrei als auch zum Erhalt der äußeren Form behandelt sind und zudem durch die erfindungsgemäße ausgestaltete Temperung ein gut kristallisiertes Eisen(III)-oxid für die nachfolgende Reduktionsreaktion ergeben. Dadurch zeichnen sich die resultierenden Eisenteilchen durch ausgeprägt verbesserte Werte für Koerzitivfeldstärke, spezifische Remanenz und relative Remanenz aus. Werden die erfindungsgemäß erhaltenen Eisenteilchen
- 30
- 35

in üblicher Weise zur Herstellung von Magnetogrammträgern verwendet, so lassen sich die nadelförmigen Teilchen besonders leicht magnetisch orientieren, außerdem sind wichtige elektroakustische Werte, wie Tiefen- und Höhenaussteuerbarkeit verbessert.

Anhand folgender Beispiele sei das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt und durch Vergleichsversuche der erreichbare technische Fortschritt aufgezeigt.

10

Zur Charakterisierung der eingesetzten nadelförmigen Eisen-(III)oxidhydroxide wie Lepidokrokit und Goethit-Lepidokrokit-Gemenge diene in erster Linie die nach BET bestimmte Stickstoff-Oberfläche S_{N_2} . Über das Aussehen und die Abmessungen (L/D-Verhältnis) der Eisenoxid-hydroxid-Teilchen geben elektronenmikroskopische Aufnahmen Auskunft. Das Goethit-Lepidokrokit-Verhältnis wurde röntgenographisch ermittelt.

15

Die magnetischen Werte des Eisenpulvers wurden mit einem Schwingmagnetometer bei einem magnetischen Feld von 160 bzw. 800 kA/m gemessen. Die Werte der Koerzitivfeldstärke, H_c , gemessen in kA/m, wurden bei den Pulvermessungen auf eine Stopfdichte von $\rho = 1,6 \text{ g/cm}^3$ bezogen. Spezifische Remanenz (M_r/ρ) und Sättigung (M_m/ρ) sind jeweils in nTm^3/g angegeben.

25

Neben hoher Koerzitivfeldstärke H_c und hoher Remanenz ist die sogenannte Remanenzkoerzitivfeldstärke H_R eine wichtige Beurteilungsgröße. Bei der Gleichfeldentmagnetisierung sind bei der Feldstärke H_R bezüglich des Volumens die Hälfte der Teilchen ummagnetisiert. Damit stellt sie eine für Aufzeichnungsvorgänge charakteristische Größe dar, welche insbesondere den Arbeitspunkt bei der magnetischen Aufzeichnung bestimmt. Je uneinheitlicher die Remanenzkoer-

35

5 zitivfeldstärke der jeweils einzelnen magnetischen Teil-
 chen in der Aufzeichnungsschicht ist, desto breiter ist
 die Verteilung der magnetischen Felder, welche ein begrenz-
 tes Volumen der Aufzeichnungsschicht ummagnetisieren
 10 können. Dies wirkt sich besonders dann aus, wenn wegen
 hoher Aufzeichnungsdichten bzw. geringen Wellenlängen der
 Grenzbereich zwischen entgegengesetzt magnetisierten
 Bereichen möglichst schmal sein sollte. Für die Charakteri-
 sierung der Verteilung der Schaltfeldstärken der einzelnen
 Teilchen bestimmt man aus der Gleichfeldentmagnetisierungs-
 kurve einen Wert h_5 für die Gesamtbreite der Remanenzkurve
 und h_{25} für die Steilheit der Remanenzkurve. Die Werte
 werden bestimmt nach

$$\begin{array}{lcl}
 15 & h_5 = \frac{H_{95} - H_5}{H_R} & \text{und} \quad h_{25} = \frac{H_{75} - H_{25}}{H_R}
 \end{array}$$

20 Der Zahlenindex beim Buchstaben H besagt, wieviel der Teil-
 chen in Prozenten jeweils ummagnetisiert sind.

Vergleichsversuch 1

25 Gemäß DE-AS 10 51 760 wird ein Eisen(III)oxidhydroxid
 (Probe A) mit einer spezifischen Oberfläche S_N von
 37,6 m²/g, welches aus einem Gemenge von 95 % γ -FeOOH und
 5 % α -FeOOH besteht, hergestellt.

30 70 Teile der Probe A wurden in einem Rohrofen bei 350°C
 bei einem Druck von 25 mbar getempert. Die Versuchsdauer
 betrug eine Stunde. Um den Druck konstant zu halten, wird
 über ein Vakuum-Ventil bedarfsweise Luft zudosiert, welche
 zuvor über Kieselgel getrocknet wurde. Das resultierende
 Eisen-(III)oxid (Probe B) hat eine Oberfläche von
 51,3 m²/g.



- Weitere 70 Teile der Probe A werden im gleichen Rohrofen bei 350°C getempert. Die Versuchsdauer betrug eine Stunde. In diesem Fall wird jedoch ein Gemisch aus 100 NL/h Luft und Wasserdampf (p_{H_2O} 845 mbar) über das Pigment geleitet.
- 5 Das resultierende Eisen(III)-oxid (Probe C) hat eine Oberfläche von 34,9 m²/g.

- Jeweils 5 Teile der Proben A, B und C werden in einem Drehrohr bei 350°C im Wasserstoffstrom von 30 NL/h innerhalb
- 10 von 8 Stunden zu den Eisenpigmenten 1 bis 3 reduziert. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 1

- 15 Jeweils 45 Teile der Proben B und C aus Vergleichsversuch 1 werden unter intensivem Rühren in 450 Volumenteile H₂O suspendiert. Dann werden 0,35 Volumenteile einer 85%igen Phosphorsäure (H₃PO₄) und 0,5 Teile H₂C₂O₄·2H₂O (Oxalsäure) in 20 Volumenteilen Wasser gelöst und der
- 20 Dispersion zugesetzt. Nach weiterem Rühren von 20 Minuten wird der Feststoff abfiltriert und der Filterkuchen bei 170°C an Luft getrocknet. Die aus der Probe B hergestellte Probe D hat eine Oberfläche von 42,1 m²/g, einen Phosphatgehalt von 1,1 Gew.% und einen Kohlenstoffgehalt von
- 25 0,06 Gew.% auf. Die entsprechenden Werte der aus der Probe C hergestellten Probe E sind: Oberfläche 36,3 m²/g, Phosphatgehalt 1,2 Gew.% und Kohlenstoffgehalt 0,04 Gew.%. Die Proben D und E werden wie in Vergleichsversuch 1
- 30 beschrieben, zu den Eisenpigmenten 4 und 5a reduziert. Ein Teil der Probe 5a wird in einem Luft-Stickstoff-Gemisch bei einer Temperatur kleiner 50°C passiviert (Probe 5b). Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsversuch 2

50 Teile der Probe A aus Vergleichsversuch 1 werden in
400 Volumenteile Wasser eingerührt. Nach 10 Minuten Eindis-
5 pergerzeit erfolgt die Zugabe einer Lösung von 4,5 Volu-
mententeile Wasser, 0,35 Volumenteile H_3PO_4 (85%ig) und
0,5 Teile $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Nach beendeter Dispergierung wird
das Wasser abfiltriert und der Filterkuchen bei $170^\circ C$ an
10 Luft getrocknet (Probe F). Die Probe F hat eine Oberfläche
von $37 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Phosphatgehalt von 1,4 Gew.% und einen
Kohlenstoffgehalt von 0,14 Gew.%.

70 Teile der Probe F werden wie in Vergleichsversuch 1 be-
schrieben, bei 25 mbar Druck zur Eisen(III)oxidprobe G mit
15 einer Oberfläche von $53,9 \text{ m}^2/\text{g}$ getempert und anschließend
in der dort beschriebenen Weise reduziert (Eisenpig-
ment Nr. 6). Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 aufge-
führt.

20 Beispiel 2

Weitere 70 Teile der Probe F wurden wie in Vergleichsver-
such 1 beschrieben, zur Eisen(III)oxidprobe H mit einer
Oberfläche von $47,9 \text{ m}^2/\text{g}$ im wasserdampfhaltigen Luftstrom
25 getempert. Die Reduktion der Probe H zum Eisenpigment 7
erfolgt ebenfalls wie in Vergleichsversuch 1 beschrieben.
Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

30

35

BAD ORIGINAL

Tabelle 1

Eisenoxidhydroxid bzw. -Oxid		Eisenpigmente magnet. Eigensch. bei 160 kA/m	
Probe	S_{N_2} [m ² /g]	Probe Nr.	$H_c(\rho=1,6)$ M_m/ρ M_r/ρ M_r/M_m
Vergl. Vers. 1	A	1	40,8 171 85 0,50
"	B	2	42,3 164 78 0,48
"	C	3	42,1 160 76 0,48
Beispiel 1	D	4	34,2 162 64 0,40
"	E	5a	62,0 153 79 0,52
"		5b	66,9 120 63 0,53
Vergl. Vers. 2	F		
"	G	6	52,4 156 75 0,48
Beispiel 2	H	7	60,4 142 70 0,49



Vergleichsversuch 3

Ein nach den Angaben der DE-AS 10 61 760 hergestelltes Eisen(III)oxidhydroxid besteht aus 97 % γ -FeOOH und 3 % α -FeOOH und hat eine Oberfläche von 32,7 m²/g (Probe J).

70 Teile der Probe J werden wie in Vergleichsversuch 1 beschrieben im Vakuum innerhalb einer Stunde zum Pigment K1 mit einer Oberfläche von 44,8 m²/h getempert und weitere 70 Teile auf gleiche Weise innerhalb 3 Stunden zur Probe K2 mit einer Oberfläche von 40,8 m²/g. Daneben werden je 70 Teile der Probe J in 1 bzw. 3 Stunden wie ebenfalls in Vergleichsversuch 1 beschrieben in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre zu den Proben L1 und L2 getempert. L1 besitzt eine Oberfläche von 33,0 m²/g und L2 eine solche von 30,4 m²/g.

Entsprechend Vergleichsversuch 1 werden dann die Proben K1, K2, L1 und L2 bei 350°C zu den Eisenpigmenten 8 bis 11 reduziert. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Vergleichsversuch 4 und Beispiel 3

Jeweils 45 Teile der Temperungsprodukte K1, K2, L1 und L2 werden wie in Beispiel 1 beschrieben zu den Proben K3, K4, L3 und L4 ausgerüstet:



			Ausgerüstetes Produkt			
Einsatz- Probe PO_4^{2-} [Gew. %] C [Gew. %] S_{N_2} [m ² /g]			produkt			
5	Vergl. Vers.	K1	K3	1,0	0,11	46,6
	"	K2	K4	1,0	0,03	40,3
	Beispiel 3	L1	L3	1,0	0,03	33,6
	"	L2	L4	0,82	0,03	28,7

10 und dann wie in Vergleichsversuch 1 beschrieben bei 350°C zu den Eisenpigmenten 12a bis 15a reduziert, sowie Teile der Proben 12a bis 15a wie in Beispiel 1 beschrieben zu den Eisenpigmenten 12b bis 15b passiviert. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

15

20

25

30

35

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle 2

Vergl. Vers.	Probe	Eisenoxidhydroxid bzw. -Oxid S_{N_2} [m ² /g]	Probe Nr.	Eisenpigmente Magnetpulverwerte bei 160 kA/m			
				$H_c(\int = 1,6)$	$M_m/\int$	$M_r/\int$	M_r/M_m
Vergl. Vers. 3	J	32,7		-	-	-	-
"	K1	44,8	8	25,2	153	54	0,35
"	K2	40,8	9	26,0	159	54	0,34
"	L1	33,0	10	22,7	150	48	0,32
"	L2	30,4	11	24,9	158	53	0,34
Vergl. Vers. 4	K3	46,6	12a	60,3	144	74	0,51
"	K4	40,3	12b	61,6	123	62	0,50
			13a	59,8	149	81	0,55
			13b	61,3	125	66	0,53
Beispiel 3	L3	33,6	14a	61,9	154	89	0,58
"	L4	25,7	14b	65,3	124	73	0,59
			15a	61,3	163	100	0,61
			15b	64,7	126	78	0,62

Tabelle 3

Eisenpigment Probe Nr.	$M_{s/\rho}$	M_r/M_s (gemessen bei 800 kA/m)	$H_R(J=1,6)$ H_R/H_c	h_{25}	S_{N_2} m^2/g		
Vergl. Vers. 4	12a	238	0,42	95,2	1,35	0,69	-
"	12b	212	0,42	99,7	1,35	0,65	19,7
Beispiel 3	14a	249	0,45	89,5	1,28	0,63	-
"	14b	196	0,47	92,9	1,27	0,62	19,4
Vergl. Vers. 4	13a	249	0,43	88,1	1,30	0,69	-
"	13b	207	0,43	94,7	1,34	0,71	17,8
Beispiel 3	15a	246	0,47	80,7	1,24	0,65	-
"	15b	200	0,48	87,0	1,25	0,63	17,3



Vergleichsversuch 5

Als Ausgangsmaterial wird ein in an sich bekannter Weise
hergestelltes röntgenreines γ -FeOOH mit einer Oberfläche
5 von 33,4 m²/g eingesetzt (Probe M).

50 Teile dieser Probe M werden wie in Beispiel 1 beschrie-
ben mit 1 % H₃PO₄ und 1 % H₂C₂O₄ · 2 H₂O (Angaben in Gew.%,
bezogen auf γ -FeOOH) ausgerüstet, filtriert und getrock-
10 net. Das resultierende Produkt M1 hat einen Phosphatgehalt
von 1,4 Gew.%, einen Kohlenstoffgehalt von 0,06 Gew.% und
eine Oberfläche von 36,8 m²/g.

Die Reduktion wird wie in Vergleichsversuch 1 beschrieben
15 durchgeführt. Die Meßergebnisse am resultierenden Eisenpig-
ment Nr. 16 sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 4

20 50 Teile der Probe M werden in einem kontinuierlichen Dreh-
rohr bei 350°C und einer mittleren Verweilzeit von 45 Minu-
ten im wasserdampfhaltigen Stickstoffstrom getempert. Um
einen Wasserdampfpartialdruck p_{H₂O} = 88 mbar einzustellen,
wird nur ein geringer Inertgasstrom von 400 Nl Stick-
25 stoff/h im Gleichstrom durch den Reaktor geleitet. Das
resultierende Eisen(III)oxid wird wie in Beispiel 1 be-
schrieben ausgerüstet, der Phosphatgehalt beträgt
1,2 Gew.%, der Kohlenstoffgehalt 0,06 Gew.% und die Ober-
fläche ist 23,4 m²/g (Probe M2). Diese Probe M2 wird in
30 gleicher Weise wie die Probe M1 aus Vergleichsversuch 5
reduziert. Dadurch entsteht Eisenpigment Nr. 17, dessen
magnetische Eigenschaften in Tabelle 4 angegeben sind.

Tabelle 4

5	Eisenoxid- hydroxid bzw. -Oxid	Probe Nr.	Eisenpigmente			
			$H_c(\rho=1,6)$	M_m/ρ	M_r/ρ	M_r/M_m
Vergl. Vers. 5	M1	16	50,5	147	80	0,55
Beispiel 4	M2	17	58,6	157	91	0,58

10

Beispiel 5

- Verwendet werden als Ausgangsprodukte die in an sich bekannter Weise hergestellten Eisen(III)oxidhydroxide
- 15 Probe N (γ -FeOOH mit einem α -FeOOH-Anteil von 30 % und einer Oberfläche von 26,1 m²/g) und Probe O (γ -FeOOH mit einem α -FeOOH-Anteil von 68 % und einer Oberfläche von 39,0 m²/g).
- 20 Jeweils 50 Teile der FeOOH-Proben N und O werden in 500 Volumenteile Wasser suspendiert und dann 0,70 Volumenteile einer 85%igen Phosphorsäure (H₃PO₄) und ein Teil H₂C₂O₄·2 H₂O (Oxalsäure) in 30 Volumenteile Wasser gelöst zugesetzt. Nach weiterem Rühren von 10 Minuten wird der
- 25 Feststoff abfiltriert und der Filterkuchen bei 170°C an Luft getrocknet (Proben N1 und O1). Die Verfahrensbedingungen für die jeweilige Temperung und gegebenenfalls anschließende Oberflächenausrüstung sowie die Oberflächenwerte und Kohlenstoff/Phosphor-Analysenwerte sind in
- 30 Tabelle 5 aufgeführt. Die magnetischen Eigenschaften der aus den Proben N5, O6 und O7 durch Reduktion mit Wasserstoff bei 350°C erhaltenen Eisenpigmente 18a, 21a und 22a sowie der durch Überleiten eines Stickstoff-Luft-Gemisches bei einer Temperatur unterhalb 50°C sich ergebenden passi-
- 35 vierten Eisenpigmente 18b, 21b und 22b sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Vergleichsversuch 6

Die Verfahrensbedingungen der aus den Proben N und O abgeleiteten Eisenpigmente 17, 19, 20 und 21 sind in den Tabellen 5 und 6 wiedergegeben, ebenso die entsprechenden Meßergebnisse.

Tabelle 5

10	Probe	Bemerkungen	S_{N_2} m ² /g	PO_4^{3-} Gew. %	C
	N	γ -FeOOH mit 30 % α -FeOOH-Anteil	26,1	-	-
	N1	Probe N mit $H_3PO_4/H_2C_2O_4$ ausgerüstet	56,7	0,84	0,02
15	N2	Probe N im Vakuum bei 350°C getempert	38,2	-	-
	N3	Probe N2 mit $H_3PO_4/H_2C_2O_4$ ausgerüstet	-	1,00	0,04
	N4	Probe N in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre bei 350°C getempert	34,9	-	-
	N5	Probe N4 mit $H_3PO_4/H_2C_2O_4$ ausgerüstet	-	1,10	0,02
20	O	γ -FeOOH mit 68 % α -FeOOH	39,0	-	-
	O1	Probe O mit $H_3PO_4/H_2C_2O_4$ ausgerüstet	37,4	0,89	0,10
25	O2	Probe O im Vakuum bei 350°C getempert	70,2	-	-
	O3	Probe O2 mit $H_3PO_4/H_2C_2O_4$ ausgerüstet	-	0,92	0,06
	O4	Probe O in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre bei 350°C getempert	43,7	-	-
	O5	Probe O in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre bei 300°C getempert	48,2	-	-
30	O6	Probe O4 mit $H_3PO_4/H_2C_2O_4$ ausgerüstet	-	1,1	0,03
	O7	Probe O5 mit $H_3PO_4/H_2C_2O_4$ ausgerüstet	-	1,3	0,05

Tabelle 6

	Einsatz produkt aus Tab.5	Fe- Pigment Nr.	$H_c(\rho=1,6)$	$M_{m/\rho}$	$M_{r/\rho}$	M_r/M_m	Bemerkungen
5	N1	17a	54,2	148	80	0,54	pyrophor
	N3	18a	53,8	156	83	0,53	pyrophor
		18b	57,3	144	89	0,53	Probe N3 passiviert
10	N5	19a	63,8	148	87	0,59	pyrophor
		19b	64,0	137	82	0,62	Probe N5 passiviert
	01	20	51,3	155	80	0,52	pyrophor
	03	20a	54,7	170	96	0,56	pyrophor
15		20b	55,8	122	68	0,56	Probe 03 passiviert
	05	21a	62,1	138	79	0,57	pyrophor
		21b	62,1	125	71	0,57	Probe 05 passiviert
20	07	22a	59,5	160	91	0,57	pyrophor
		22b	62,1	124	71	0,57	Probe 07 passiviert

Beispiel 6

25

50 Teile eines in üblicher Weise hergestellten Eisen(III)-
oxidhydroxids mit einem Anteil von 6 % α -FeOOH und 94 %

30

γ -FeOOH und einer Oberfläche von 29,4 m²/g werden wie in
Beispiel 4 beschrieben in einem Drehrohr bei 350°C und
einem p_{H_2O} von 88 mbar bei einer mittleren Verweilzeit von
30 Minuten getempert und anschließend wie in Vergleichsver-
such 2 beschrieben ausgerüstet. Die dabei entstehende
Probe R1 hat eine Oberfläche von 32,8 m²/g, einen Phosphat-
gehalt von 1,0 Gew.% und einen Kohlenstoffgehalt von

35

0,03 Gew.%. Nach der Reduktion mit Wasserstoff während

8 Stunden bei 335°C zeigt das resultierende Eisenpigment 23 die in der Tabelle 7 angegebenen Meßergebnisse. Anschließend wird das Material durch Überleiten eines Luft-Stickstoff-Gemisches bei Temperaturen unter 50°C passiviert.

Vergleichsversuch 7

Die in Beispiel 6 angegebene Probe R wird ohne Temperung wie ebenfalls beschrieben mit einem Oberflächenüberzug versehen, reduziert (Eisenpigment 24) und passiviert. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

	Fe-Pigment Nr.	H _c ($\rho=1,6$)	M _r / ρ	M _r /M _m
Beispiel 6	23	57,0	86	0,55
Vergl.Vers. 7	24	52,7	66	0,49

Beispiele 7 und 8

Jeweils 800 Teile der nach Beispiel 6 und Vergleichsversuch 7 hergestellten passivierten Eisenteilchen Nr. 23 und 24 werden in einer 600 Volumenteile fassenden Stahlzylindermühle, welche 9000 Teile Stahlkugeln mit einem Durchmesser zwischen 4 und 6 mm enthält, mit 456 Teilen einer 13-prozentigen Lösung eines thermoplastischen Polyesterurethans aus Adipinsäure, 1,4-Butandiol und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in einem Lösungsmittelgemisch aus gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Dioxan, 296 Teile einer 10-prozentigen Lösung eines Polyvinylformalbindemittels, enthaltend 82 Prozent Vinylformal-, 12 Prozent Vinylacetat- und 6 Prozent Vinylalkoholeinheiten, im genannten Lösungsmit-

5 telgemisch, 20 Teile Butylokarat und weitere 492 Teile des
genannten Lösungsmittelgemisches gemischt und 4 Tage
dispergiert. Sodann werden nochmals 456 Teile der angegebe-
nen Polyesterurethan-Lösung, 296 Teile der eingesetzten
10 Polyvinylformallösung, 271 Teile des Lösungsmittelgemi-
sches sowie noch 2 Teile eines handelsüblichen Siliconöls
zugegeben und weitere 24 Stunden dispergiert und durch
eine Zellulose/Asbestgaserschicht filtriert. Auf einer
üblichen Beschichtungsmaschine wird die so hergestellte
15 Magnetdispersion auf eine Polyäthylenterephthalat-Träger-
folie von 11,5 μ m Stärke aufgetragen und nach Durchlaufen
eines magnetischen Richtfeldes innerhalb 2 Minuten bei 80
bis 100°C getrocknet. Die Magnetschicht wird durch Ziehen
über beheizte und polierte Walzen bei Temperaturen von 60
20 bis 80°C geglättet und verdichtet. Die fertige Magnet-
schicht ist 3,9 μ m dick.

Die magnetischen Eigenschaften der Magnetschicht sind in
Tabelle 8 aufgeführt.

20 Tabelle 8

	Probe Nr.	H _c	M _r [mT]	M _r /M _m	
25	Beispiel 7	23	62,3	319	0,80
	Beispiel 8	24	56,7	287	0,75

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferromagnetischer Eisenteilchen aus nadelförmigem mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehenen Eisen-(III)oxid durch Reduktion mit Wasserstoff bei 275 bis 425°C, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte nadelförmige Eisen(III)oxid aus nadelförmigem Eisen-(III)oxidhydroxid durch Tempern während 10 Minuten bis 10 Stunden bei 250 bis 390°C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck von mindestens 30 mbar erhalten wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte nadelförmige Eisen(III)oxidhydroxid aus Lepidokrokit (γ -FeOOH) oder einem Gemenge aus Goethit (α -FeOOH) und Lepidokrokit mit einem Mindestgehalt von 20 Gewichtsprozent Lepidokrokit besteht und in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck zwischen 30 und 1013 mbar bei 250 bis 390°C 10 Minuten bis 10 Stunden lang getempert wird.
3. Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferromagnetischer Eisenteilchen aus nadelförmigem mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehenen Eisen-(III)oxid durch Reduktion mit Wasserstoff bei 275 bis 425°C, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte nadelförmige Eisen(III)oxidhydroxid aus Lepidokrokit (γ -FeOOH) oder einem Gemenge aus Goethit (α -FeOOH) und Lepidokrokit mit einem Mindestgehalt von 20 Gewichtsprozent besteht, auf dessen Oberfläche hydrolysebeständige Sauerstoffsäuren des Phosphors, deren

- 5 Salze oder Ester in einer Menge von 0,2 bis 2 Gewichtsprozent Phosphor, bezogen auf das Eisenoxidhydroxid, und aliphatische ein- oder mehrbasische Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,02 bis 1,2 Gewichtsprozent Kohlenstoff, bezogen auf das Eisenoxidhydroxid, aufgebracht werden und daß in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck zwischen 30 und 1013 mbar bei 250 bis 390°C 10 Minuten bis 10 Stunden lang getempert wird.
- 10
4. Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferromagnetischer Eisenteilchen aus nadelförmigem mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehenen Eisen(III)oxid durch Reduktion mit Wasserstoff bei 275 bis 15 425°C, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte nadelförmige Eisen(III)oxidhydroxid aus Lepidokrokit (γ -FeOOH) oder einem Gemenge aus Goethit (α -FeOOH) und Lepidokrokit mit einem Mindestgehalt von 20 Gewichtsprozent Lepidokrokit besteht, in einer wasser- 20 dampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck zwischen 30 und 1013 mbar bei 250 bis 390°C 10 Minuten bis 10 Stunden lang getempert wird und auf die Oberfläche des dabei entstehenden Eisen(III)oxids 25 hydrolysebeständige Sauerstoffsäuren des Phosphors, deren Salze oder Ester in einer Menge von 0,2 bis 2 Gewichtsprozent Phosphor, bezogen auf das Eisenoxidhydroxid, und aliphatische ein- oder mehrbasische Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in einer 30 Menge von 0,02 bis 1,2 Gewichtsprozent Kohlenstoff, bezogen auf das Eisenoxidhydroxid, aufgebracht werden.

5. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellten nadelförmigen ferromagnetischen Eisen-
teilchen zur Herstellung von magnetischen Aufzeich-
nungsträgern.

0

25

30

35