

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **80104979.2**

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 2935358**

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 32
D-6700 Ludwigshafen(DE)

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

72 Erfinder: **Loeser, Werner, Dr.**
Klagenfurter Strasse 16
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferromagnetischer Eisenteilchen und deren Verwendung.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferromagnetischer Eisenteilchen durch Tempern eines mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehenen Goethits bei 250 bis 450°C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck von mindestens 30 mbar zum α -Eisen(III)oxid und Reduktion mit Wasserstoff bei 275 bis 425°C sowie die Verwendung der so erhaltenen Eisenteilchen als magnetisches Material bei der Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.

EP 0 024 694 A2

Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferromagnetischer Eisenteilchen und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung nadel-
5 förmiger ferromagnetischer Eisenteilchen durch Tempern
eines mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug
versehene Goethits zum α -Eisen(III)oxid und Reduktion
mit Wasserstoff bei 275 bis 425°C sowie die Verwendung der
so erhaltenen Eisenteilchen als magnetisches Material bei
10 der Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.

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

20 Bei der Verwendung von nadelförmigen ferromagnetischen Me-
tallpulvern als magnetisierbare Materialien bei der Her-
stellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern lassen sich
im Gegensatz zu homogenen Metalldünnschichten zwar die
25 mechanischen Eigenschaften solcher Informationsträger
durch eine geeignete Auswahl der polymeren organischen Bin-

30

35 Sob/BL

demittelsysteme in weiten Grenzen beeinflussen, jedoch sind dann außer an die magnetischen Eigenschaften noch weitere Anforderungen hinsichtlich Form, Größe und Dispergierbarkeit der Metallteilchen zu stellen.

5

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 formanisotrop, im bevorzugten Fall nadelförmig sein, und sie sollten im allgemeinen in der Größe zwischen 10^2 und 10^4 Å liegen.

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 durchführen. 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.

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 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 und insbesondere Remanenz und relative
30 Remanenz herstellen lassen.

35



Es wurde nun gefunden, daß sich nadelförmige ferromagnetische Eisenteilchen durch Umsetzen einer wäßrigen Lösung eines Eisen(II)-salzes mit wäßrigen Lösungen von Alkalimetallhydroxiden, Oxidieren der hierbei erhaltenen Suspensionen von Eisen(II)-hydroxid mit sauerstoffhaltigen Gasen zu Goethit, Aufbringen eines formstabilisierenden Überzugs auf die Oberfläche des Goethits, Temperung des so behandelten Goethits zum α -Eisen(III)oxid und anschließende Reduktion mit Wasserstoff bei 275 bis 425°C zu nadelförmigen ferromagnetischen Eisenteilchen mit den geforderten Eigenschaften herstellen lassen, wenn der mit einem formstabilisierenden Überzug versehene Goethit bei 250 bis 450°C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck von mindestens 30 mbar während 10 Minuten bis 10 Stunden getempert wird.

In besonders vorteilhafter Weise wird der mit formstabilisierenden Überzug versehene Goethit 10 Minuten bis 10 Stunden bei 250 bis 450°C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck von 30 bis 1013 mbar getempert.

Die Herstellung dieses beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Goethits nach dem sogenannten alkalischen Verfahren ist bekannt und beispielsweise in den DE-Asen 12 04 644, 25 50 225, 25 50 307 und 25 50 308 ausführlich beschrieben. Diese Goethit-Nadeln 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.

Diese für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlichen Goethit-Teilchen werden nun in bekannter Weise mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehen, welcher

am Erhalt der äußeren Form während der weiteren Umarbeitungsschritte mitwirkt. Hierzu geeignet ist die Behandlung des Goethits mit einem Erdalkalikation und einer Carbonsäure bzw. einer anderen organischen Verbindung, welche mindestens
5 zwei zur Chelatbildung 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 die
10 formstabilisierende Ausrüstung des Goethits an seiner Oberfläche noch mit hydrolysebeständigen Sauerstoffsäuren des Phosphors, deren Salze oder Ester und aliphatischen ein- oder mehrbasischen Carbonsäuren. Als hydrolysebeständige Substanzen kommen Phosphorsäure, lösliche Mono-, Di- oder
15 Triphosphate wie Kalium-, Ammoniumdihydrogenphosphat, Dinatrium- oder Dilithium-ortho-phosphat, Trinatriumphosphat, Natriumpyrophosphat und Metaphosphate, wie Natriummetaphosphat, in Frage. Die Verbindungen können allein oder in Mischung untereinander angewandt werden. In vorteilhafter Weise
20 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 Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen und bis zu
25 3 Säuregruppen, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome der aliphatischen Kette durch Hydroxy- oder Aminoreste substituiert sein können. Besonders geeignet sind Oxidi- und Oxidricarbonsäuren, wie Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure.

Der in der beschriebenen Weise formstabilisierend ausgerüstete Goethit wird nun gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen zwischen 250 bis 450°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
35

Vorangegangenen Ausrüstung ausgebildeten Oberflächenüberzug versehenes nadelförmiges α -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 können hier Luft, Inertgase oder Luft-Inertgas-Gemische über oder durch das ruhende oder bewegte Eisenoxid geleitet, 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 Temperungsreaktoren eingeleitet. Das Wasser kann natürlich auch in Form vom Dampf selbst oder in Mischung mit anderen Gasen verwendet 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 Temperungsreaktion des Goethits ständig in gleicher Menge nachgeliefert wird. Hierbei kann daher auch ohne oder mit geringen Inertgasströmen bzw. Luftströmen gearbeitet werden. Nach kurzer Einstellzeit ist der entsprechende geforderte Wasserdampfpartialdruck von vorzugsweise 70 bis 1013 mbar im Reaktionsraum erreicht.

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

Feiner Länge zwischen 0,1 bis 0,8 μ m und einem Längen-zu-Dicken-Verhältnis von 5 bis 25 : 1 beherrschen läßt.

5 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 erfinderisch ausgestaltete Tempering ein gut kristallisiertes Eisen(III)-
10 oxid für die nachfolgende Reduktionsreaktion ergeben. Dadurch zeichnen sich die resultierenden Eisenteilchen durch ausgeprägt verbesserte Werte für Koerzitivfeldstärke, spezifische Remanenz und relative Remanenz aus.

15 Werden die erfindungsgemäß erhaltenen Eisenteilchen 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
20 verbessert.

Zur Herstellung von magnetischen Schichten werden die erfindungsgemäß hergestellten Eisenteilchen in bekannter Weise in
25 polymeren Bindemitteln dispergiert. Als Bindemittel eignen sich für diesen Zweck bekannte Verbindungen wie Homo- und Mischpolymerisate von Polyvinylderivaten, Polyurethanen, Polyestern u.ä. Die Bindemittel werden in Lösungen in geeigneten organischen Lösungsmitteln verwendet, die weitere Zusätze z.B. zur Erhöhung der Leitfähigkeit und der Abriebfestigkeit der magnetischen Schichten enthalten können.
30 Durch Mahlen des Magnetpigmentes, der Bindemittel und eventueller Zusätze wird eine gleichmäßige Dispersion erhalten, die auf starre oder biegsame Trägermaterialien wie Folien, Platten oder Karten aufgebracht, die darin enthaltenen mag-
35

netischen Teilchen durch ein Magnetfeld ausgerichtet und die Schicht durch Trocknen verfestigt wird.

5 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 diene in erster Linie die nach BET bestimmte Stickstoff-Oberfläche S_{N_2} . Über das Aussehen und die Abmessungen (L/D-Verhältnis) der Eisenoxidhydrat-Teilchen geben elektronenmikroskopische Aufnahmen Auskunft.

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 Remanenzkoerzitivfeldstärke

30 der jeweils einzelnen magnetischen Teilchen in der Aufzeichnungsschicht ist, desto breiter ist die Verteilung der magnetischen Felder, welche ein begrenztes Volumen der Aufzeichnungsschicht ummagnetisieren können. Dies wirkt sich besonders dann aus, wenn wegen hoher Aufzeichnungsdichten

35 bzw. geringen Wellenlängen der Grenzbereich zwischen entge-

angesetzt magnetisierten Bereichen möglichst schmal sein sollte. Für die Charakterisierung der Verteilung der Schaltfeldstärken der einzelnen Teilchen bestimmt man aus der Gleichfeldentmagnetisierungskurve einen Wert h_5 für die Gesamtbreite der Remanenzkurve und h_{25} für die Steilheit der Remanenzkurve. Die Werte werden bestimmt nach

$$h_5 = \frac{H_{95} - H_5}{H_R} \quad \text{und} \quad h_{25} = \frac{H_{75} - H_{25}}{H_R} .$$

Der Zahlenindex beim Buchstaben H besagt, wieviel der Teilchen in Prozenten jeweils ummagnetisiert sind.

15 Beispiel 1

500 Teile eines gemäß den Angaben der DE-AS 12 04 644 hergestellten Goethits werden in der 16-fachen Menge Wasser durch 3 Stunden intensives Rühren suspendiert. Dazu werden, gelöst in 45 Teilen Wasser, 5 Teile Phosphorsäure und 5 Teile Oxalsäure ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) gegeben. Nach weiteren sieben Stunden Rühren, wird der Feststoff abfiltriert und bei $170^\circ C$ an Luft getrocknet. Der so ausgerüstete Goethit hatte einen Gehalt von 0,9 Gew.% Phosphat und 0,08 Gew.% Kohlenstoff sowie eine Oberfläche (S_{N_2}) von $36,9 \text{ m}^2/\text{g}$.

70 Teile dieses Produkts werden nun in einem Rohrofen unter Überleiten eines Gemisches aus Luft und Wasserdampf mit einem Wasserdampfpartialdruck (p_{H_2O}) von 840 mbar eine Stunde bei $350^\circ C$ getempert. Das dadurch entstehende oberflächlich ausgerüstete α -Eisen(III)oxid mit einer Oberfläche S_{N_2} von $64,2 \text{ m}^2/\text{g}$ wird anschließend in einem Drehrohr mit Wasserstoff bei $350^\circ C$ innerhalb von 8 Stunden zum nadelförmigen Eisen reduziert. Die an den nadelförmigen Eisenteilchen gemessenen magnetischen Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsversuch 1

70 Teile eines gemäß Beispiel 1 oberflächlich ausgerüsteten Goethits werden ebenfalls in einem Rohrofen eine Stunde bei 350°C, jedoch unter einem Druck von 25 mbar, getempert.

Der Unterdruck im Reaktionsraum wird durch eine Vakuumpumpe erzeugt und durch Zudosieren von über Kieselgel getrockneter Luft über ein Vakuumventil konstant gehalten. Das dabei entstehende oberflächlich ausgerüstete α -Eisen(III)oxid mit einer Oberfläche S_{N_2} von 50 m²/g wird anschließend in gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben zum Metall reduziert. Die an den nadelförmigen Eisenteilchen gemessenen magnetischen Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2

70 Teile eines gemäß Beispiel 1 oberflächlich ausgerüsteten Goethits werden eine Stunde bei 350°C und p_{H_2O} von 762 mbar getempert und das resultierende Produkt anschließend im Wirbelofen 6 Stunden bei 350°C mit Wasserstoff (Überschußfaktor 63) zum nadelförmigen Eisen reduziert. Die pyrophoren Eisenteilchen werden zuletzt noch durch Überleiten eines Luft-Stickstoff-Gemisches (1 Vol.% Sauerstoff) und bei einer Temperatur unterhalb 50°C passiviert. Die magnetischen Eigenschaften der pyrophoren und passivierten Probe sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zusätzlich wurde die passivierte Probe noch in einem äußeren Magnetfeld von 800 kA/m untersucht. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsversuch 2

Es wird wie in Beispiel 2 beschrieben verfahren, jedoch wird der oberflächlich ausgerüstete Goethit ohne Zusatzbehandlung wie im Beispiel 2 reduziert. Die magnetischen Eigenschaften der resultierenden pyrophoren und passivierten Eisenteilchen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Vergleichsversuch 3

10

500 Teile eines gemäß den Angaben der DE-AS 12 04 644 hergestellten Goethits mit einer Oberfläche S_{N_2} von $39 \text{ m}^2/\text{g}$ werden in einem Rohrofen eine Stunde bei 350°C unter einem Druck von 25 mbar getempert. Der Unterdruck im Reaktionsraum wird durch eine Vakuumpumpe erzeugt und durch Zudosieren von über Kieselgel getrockneter Luft über ein Vakuumventil konstant gehalten. Das dabei entstehende α -Eisen(III)oxid mit einer Oberfläche S_{N_2} von $48,7 \text{ m}^2/\text{g}$ wird anschließend in gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben reduziert. Die an den nadelförmigen Eisenteilchen gemessenen magnetischen Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

20

Vergleichsversuch 4

500 Teile eines gemäß den Angaben der DE-AS 12 04 644 hergestellten Goethits mit einer Oberfläche S_{N_2} von $39 \text{ m}^2/\text{g}$ werden in einem Rohrofen unter Überleiten eines Gemisches aus Luft und Wasserdampf mit einem Wasserdampfpartialdruck (p_{H_2O}) von 840 mbar eine Stunde bei 350°C getempert. Das dabei entstehende α -Eisen(III)oxid wird anschließend in gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben reduziert. Die an den nadelförmigen Eisenteilchen gemessenen magnetischen Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

30

35

Vergleichsversuch 5

45 Teile eines gemäß Vergleichsversuch 3 durch Temperung
hergestellten α -Eisen(III)oxids werden unter intensivem
5 Rühren in 450 Teilen Wasser suspendiert. Dann werden
0,35 Teile 85%ige Phosphorsäure und 0,5 Teile Oxalsäure
($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 20 Teilen Wasser gelöst, der Suspension
zugemischt. Nach weiterem Rühren (20 Minuten) wird der
Feststoff abfiltriert und bei 170°C an Luft getrocknet. Das
10 dabei oberflächlich ausgerüstete α -Eisen(III)oxid besitzt
eine Oberfläche S_{N_2} von $69,1 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Phosphatgehalt
von 1,6 und einen Kohlenstoffgehalt von 0,08 Gew.%. Die
anschließende Reduktion erfolgt wie in Beispiel 1 beschrie-
ben. Zuletzt werden die pyrophoren nadelförmigen Eisen-
15 teilchen durch Überleiten eines Luft-Stickstoff-Gemisches
mit 1 Vol.% Sauerstoff bei einer Temperatur unterhalb von
 60°C passiviert. Die magnetischen Eigenschaften der
pyrophoren und passivierten Probe sind in Tabelle 1 aufge-
führt.

20

Vergleichsversuch 6

45 Teile eines gemäß Vergleichsversuch 4 durch Temperung
hergestellten α -Eisen(III)oxids werden unter intensivem
25 Rühren in 450 Teilen Wasser suspendiert. Dann werden
0,35 Teile 85%ige Phosphorsäure und 0,5 Teile Oxalsäure
(Oxalsäure $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 20 Teilen Wasser gelöst, der Suspen-
sion zugemischt. Nach weiterem Rühren (20 Minuten) wird der
Feststoff abfiltriert und bei 170°C an Luft getrocknet.
30 Das dabei oberflächlich ausgerüstete α -Eisen(III)oxid
besitzt eine Oberfläche S_{N_2} von $38,8 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Phosphat-
gehalt von 1,4 und einen Kohlenstoffgehalt von 0,07 Gew.%.
Die anschließende Reduktion erfolgt wie in Beispiel 1
beschrieben. Zuletzt werden die pyrophoren nadelförmigen
35 Eisenteilchen durch Überleiten eines Luft-Stickstoff-Ge-

misches mit 1 Vol.% Sauerstoff bei einer Temperatur unterhalb von 60°C passiviert. Die magnetischen Eigenschaften der pyrophoren und passivierten Probe sind in Tabelle 1 aufgeführt.

5

Tabelle 1

		$H_c (\rho=1,6)$	M_r/ρ	M_m/ρ	M_r/M_m
10	Beispiel 1	70,6	85	148	0,57
	Vergl.Vers. 1	56,8	76	146	0,52
	Beispiel 2	71,2	94	155	0,61
	" 2 passiviert	73,6	67	111	0,60
	Vergl.Vers.2	68,3	84	144	0,58
15	" 2 passiviert	72,3	60	104	0,58
	Vergl.Vers. 3	55	87	160	0,54
	Vergl.Vers. 4	54	85	158	0,54
	Vergl.Vers. 5	71,4	85	144	0,59
20	" 5 passiviert	74,9	60	103	0,58
	Vergl.Vers. 6	72,0	93	154	0,60
	" 6 passiviert	75,4	67	113	0,59

Tabelle 2

25

	$H_R (\rho=1,6)$	H_R/H_c	M_s	h_{25}
Beispiel 2 passiviert	102	1,24	188	0,61
Vergl.Vers. 2 passiviert	107	1,27	184	0,63

30

35

Beispiel 3

800 Teile der nach Beispiel 2 hergestellten passivierten Eisenteilchen werden in einer 600 Volumenteile fassenden
5 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
10 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 Lösungsmittelgemisch, 20 Teile Butylstearat und weitere 492 Teile
15 des genannten Lösungsmittelgemisches gemischt und 4 Tage dispergiert. Sodann werden nochmals 456 Teile der angegebenen Polyesterurethan-Lösung, 296 Teile der eingesetzten Polyvinylformallösung, 271 Teile des Lösungsmittelgemisches sowie noch 2 Teile eines handelsüblichen Siliconöls zugegeben und weitere 24 Stunden dispergiert und durch eine Zellu-
20 lose/Asbestfaserschicht filtriert. Auf einer üblichen Beschichtungsmaschine wird die so hergestellte Magnetdispersion auf eine Polyäthylenterephthalat-Trägerfolie von 11,5 μ m Stärke aufgetragen und nach Durchlaufen eines magnetischen Richtfeldes innerhalb 2 Minuten bei 80 bis 100°C
25 getrocknet. Die Magnetschicht wird durch Ziehen über beheizte und polierte Walzen bei Temperaturen von 60 bis 80°C geglättet und verdichtet. Die fertige Magnetschicht ist 3,5 μ m dick. Die beschichtete Folie wird in Bänder von
30 3,81 mm Breite geschnitten.

Die elektroakustischen Eigenschaften dieser Bänder werden in Anlehnung an DIN 45 512 mit einer Bandgeschwindigkeit von 4,75 cm/sec, einem Vormagnetisierungsstrom J_{HF} von 23 mA und
35 einer Entzerrung von 70 μ sec gemessen.

In der Tabelle 3 sind die Werte für die Aussteuerbarkeit bei 333 Hz (A_T) und bei 10 kHz (A_H) angegeben. Dabei wurden die Werte für das Magnetband gemäß Vergleichsversuch 7 gleich 0 dB gesetzt.

5

Vergleichsversuch 7

Gemäß Vergleichsversuch 2 hergestellte nadelförmige Eisen-
teilchen werden wie in Beispiel 3 beschrieben zu einem Mag-
netogrammträger verarbeitet. Die Meßergebnisse sind in
Tabelle 3 aufgeführt.

10

Tabelle 3

15

	H_c [kA/m]	M_r [mT]	M_m [mT]	A_T	A_H [dB]
Beispiel 3	83,3	318	269	+1	+1
Vergl.Vers.7	78,9	304	245	0	0

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung nadelförmiger ferromagnetischer Eisenteilchen durch Umsetzen einer wäßrigen Lösung eines Eisen(II)-salzes mit wäßrigen Lösungen von Alkalimetallhydroxiden, Oxidieren der hierbei erhaltenen Suspensionen von Eisen(II)-hydroxid mit sauerstoffhaltigen Gasen zu Goethit, Aufbringen eines formstabilisierenden Überzugs auf die Oberfläche des Goethits, Temperung des so behandelten Goethits zum α -Eisen-(III)oxid und anschließende Reduktion mit Wasserstoff bei 275 bis 425°C zu nadelförmigen ferromagnetischen Eisenteilchen, dadurch gekennzeichnet, daß der mit einem formstabilisierenden Überzug versehene Goethit bei 250 bis 450°C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck von mindestens 30 mbar während 10 Minuten bis 10 Stunden getempert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Goethit auf seiner Oberfläche mit hydrolysebeständigen Sauerstoffsäuren des Phosphors, deren Salze oder Ester in einer Menge von 0,2 bis 2 Gewichtsprozent Phosphor, bezogen auf den Goethit, und aliphatische ein- oder mehrbasische Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,02 bis 1,2 Gewichtsprozent Kohlenstoff, bezogen auf den Goethit, versehen wird und anschließend in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einem Wasserdampfpartialdruck zwischen 30 und 1013 mbar bei 250 bis 450°C 10 Minuten bis 10 Stunden lang getempert wird.

3. Verwendung der gemäß Anspruch 1 oder 2 hergestellten
nadelförmigen ferromagnetischen Eisenteilchen zur Her-
stellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.

✓

5

10

15

20

25

30

35

L

J