

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80106768.7

51 Int. Cl.³: **B 22 F 1/02**
C 09 D 5/23, H 01 F 1/06

22 Anmeldetag: 04.11.80

30 Priorität: 13.11.79 DE 2945687
22.07.80 DE 3027757

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.81 Patentblatt 81/20

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Biermann, Hans-Peter, Dr.
Bethelstrasse 52
D-4150 Krefeld 1(DE)

72 Erfinder: Steinberger, Helmut, Dr.
Winand-Rossi-Strasse 36
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: Botta, Arthur, Dr.
Buschstrasse 149
D-4150 Krefeld 1(DE)

72 Erfinder: Naumann, Rolf, Dr.
Buschstrasse 165
D-4150 Krefeld 1(DE)

72 Erfinder: Leitner, Lutz, Dr.
Buschstrasse 151
D-4150 Krefeld 1(DE)

72 Erfinder: Heine, Heinrich, Dr.
Baerenstrasse 13
D-4150 Krefeld 1(DE)

54 **Magnetische Metall- und Legierungspigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

57 Es werden magnetische Metall- und Legierungspigmente mit einer Beschichtung aus mindestens einem ortho-Kieselsäureester und/oder dessen Hydrolysaten und/oder Kondensaten in einer Menge von 0,2 bis 30 Gew.-% beschrieben.

EP 0 028 796 A2

BAYER AKTIENGESellschaft 5090 Leverkusen-Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen St/bc/c

BEZEICHNUNG GEÄNDERT.
siehe Titelseite

Magnetische Metall- und Legierungspigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft nicht-pyrophore magnetische Metall- und Legierungspigmente, welche oberflächlich ein Material auf Basis von Kieselsäureestern enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Pigmente sowie die Verwendung derselben zur Fertigung magnetischer Aufzeichnungsmedien.

Der ständig wachsende Bedarf nach qualitativ immer hochwertigeren Materialien für die Magnetaufzeichnung hat in den letzten Jahren zur Entwicklung magnetischer Metall- und Legierungspigmente, vornehmlich auf Basis von Eisen, Kobalt und/oder Nickel, geführt. Diese zeichnen sich gegenüber den konventionellen Eisenoxid- und Chromdioxidpigmenten durch erheblich größere Energieprodukte aus und erlauben die Herstellung von Magnetogrammtägern überlegener Speicherdichte bei gleichzeitiger Verringerung der Einsatzmenge magnetisch wirksamen Materials.

Einer der Gründe dafür, daß sich diese Pigmente auf dem Markt bislang nicht haben durchsetzen können, ist ihre hohe chemische Reaktivität. Metallteilchen

BAD ORIGINAL



Le A 20 051-Ausland

- 2 -

in Pigmentgröße haben eine so große Affinität zu Sauerstoff, daß sie sich - werden sie bei Raumtemperatur plötzlich der Einwirkung von Luft ausgesetzt - spontan unter Aufglühen in Metalloxide umwandeln (vgl. Römpps
5 Chemie-Lexikon, 7. Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1975, Seite 2852): Sie sind pyrophor und müssen daher immer unter Inertbedingungen gehandhabt, transportiert und verarbeitet werden.

10 In der Vergangenheit hat es an Versuchen, durch geeignete Maßnahmen diesen entscheidenden Nachteil zu vermeiden, nicht gefehlt. So ist es bekannt, daß den Metallteilchen durch oberflächliche Anoxidation der pyrophore Charakter genommen werden kann. Hierdurch wird, jedoch ein beträchtlicher Teil des magnetisch hochwertigen
15 Metallteilchens in ein magnetisch geringerwertiges Oxid überführt, was in einer Abnahme der Sättigungsmagnetisierung und der Remanenz seinen Ausdruck findet.

Man hat auch versucht, Metallteilchen durch Behandlung mit polymeren organischen Bindemitteln unter Bildung
20 sogenannter Masterbatches gegen Luftoxidation zu schützen. Diese Maßnahme vermeidet zwar den oben diskutierten Verlust an metallischer Substanz, erfordert aber die Anwendung großer Mengen an Polymer, wenn eine befriedigende Umgebungsstabilität erzielt werden
25 soll. Je höher indes der Polymeranteil im Masterbatch ist, desto problematischer wird dessen Verwendung zur Herstellung eines mit Pigmenten hochgefüllten magne-

BAD ORIGINAL

- 3 -

tischen Aufzeichnungsmediums. Darüber hinaus kann das zur Stabilisierung verwendete Polymer bei einer späteren Verarbeitung des Masterbatches mit chemisch andersartig aufgebauten Bindemitteln zu Unverträglichkeiten führen. Ein so geschütztes Pigment ist daher nur sehr begrenzt einsetzbar.

Zu den bekannten Schutzmaßnahmen gehört ferner die Behandlung der Metallpulver mit Polymere bildenden Verbindungen und zwar in der Weise, daß Polymerschichten auf den Metallteilchen erzeugt werden.

Auch ist die Anwendung von Silanhaftvermittlern bei magnetischen Pigmenten bekannt, so aus der US-PS 4 076 890 zur Verbesserung der Festigkeit magnetisierbarer Schichten und aus der japanischen Offenlegungsschrift 51-104 594, die die Verbesserung der Stabilität und der Dispergierbarkeit magnetischer Metallpigmente in Bindemitteln beinhaltet. Mit Silanhaftvermittlern behandelte Pigmente können aber nicht in unterschiedlichen Bindemittelsystemen gleichgut eingearbeitet werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, nicht-pyrophore magnetische Metall- und Legierungspigmente für Aufzeichnungszwecke zur Verfügung zu stellen, welche die erwähnten Nachteile nicht besitzen.

Bei der Bearbeitung dieser Problemstellung wurde überraschenderweise gefunden, daß magnetische Metall- und Legierungspigmente mit einer Beschichtung aus mindestens

Le A 20 o51

BAR ORIGINAL



5 einem ortho-Kieselsäureester und/oder dessen Hydrolysaten und/oder Kondensaten in einer Menge von 0,2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, vor dem Angriff von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit geschützt sind.

Weiterhin wurde gefunden, daß diese oberflächliche Schutzschicht Korrosionsinhibitoren enthalten kann, wodurch die Beständigkeit der Pigmente noch weiter gesteigert wird.

10 Die so geschützten Metallteilchen lassen sich sehr gut dispergieren, und es treten mit handelsüblichen Bindemitteln keinerlei Verträglichkeitsprobleme auf.

Die vorliegende Erfindung beschreibt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Pigmente.

15 Pyrophore magnetische Metall- und Legierungspulver, welche nach der Lehre der vorliegenden Erfindung gegen Angriffe von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit geschützt werden können, sind in der Literatur beschrieben. Sie bestehen im wesentlichen aus Eisen, Kobalt und Nickel
20 oder aus Legierungen, welche diese drei ferromagnetischen Metalle miteinander bilden können. Sie enthalten gegebenenfalls 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Fremdelemente, wie z.B. Cadmium, Blei, Calcium, Zink, Magnesium, Aluminium, Chrom, Wolfram, Phosphor
25 oder Bor. Die pyrophoren Metall- und Legierungspigmente können außerdem kleinere Mengen Wasser, Oxide oder Oxidhydroxide enthalten. Sie können hergestellt werden durch elektrolytische Abscheidung aus den ent-

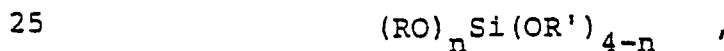
Le A 20 051

BAD ORIGINAL



sprechenden Salzlösungen an einer Quecksilberkathode, durch Zersetzung der entsprechenden Metallcarbonyle, durch Reduktion der entsprechenden Metallionen aus ihren Lösungen mit Hilfe ebenfalls gelöster Reduktionsmittel wie Boranat, Hypophosphit usw., durch Reduktion mit gasförmigen Reduktionsmitteln (üblicherweise Wasserstoff) aus den entsprechenden Oxiden, Oxidhydroxiden, Oxalaten, Formiaten usw. bei Temperaturen oberhalb 250°C oder nach einem der weniger gebräuchlichen Verfahren, die in der Literatur erwähnt sind. Es kann sich um isometrische oder anisometrische Teilchen handeln, die entweder weitgehend homogen aufgebaut sind oder aber mehr oder weniger stark in einzelne aneinanderhaftende Metallkerne zergliedert sind. Aufgrund ihrer überlegenen Eigenschaften als Aufzeichnungsträger werden Metallpulver bevorzugt, deren nadelförmige Einzelteilchen durchschnittlich nicht mehr als 5 Poren aufweisen und durchschnittlich aus nicht mehr als 2 Metallkernen bestehen. Derartige pyrophore Metallpulver werden in der deutschen Patentanmeldung 29 09 480 beschrieben.

Kieselsäureester, die die erfindungsgemäße Schutzfunktion ausüben, sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



deren Hydrolysate einschließlich der Teilhydrolysate sowie die aus den Hydrolysaten bzw. Teilhydrolysaten gegebenenfalls unter Mitwirkung der monomeren, unverseiften Kieselsäureester gebildeten Kondensate.



R bedeutet darin einen gegebenenfalls verzweigten und/oder durch Sauerstoffbrücken ein- oder mehrfach unterbrochenen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl- oder Aralkylrest. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest kann linear aufgebaut sein; bevorzugt wird jedoch ein mindestens einmal verzweigter Kohlenwasserstoffrest. Beispiele hierfür sind die Reste Isopropyl, t-Butyl, 3-Methylbutyl, 2-Ethylhexyl, Octadecyl, Oleyl. Beispiele für Cycloalkylreste sind Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Der Arylrest kann ein Phenylrest sein. Bevorzugt wird indes ein Alkyl-substituierter Phenylrest (Aralkylrest), wobei besonders bevorzugt ist, wenn sich der oder die Alkylreste in o-Stellung zur Esterbindung befinden. Beispiele hierfür sind die Reste o-Tolyl, o,o'-Xylyl- oder o,o'-Diethylphenyl. Beispiele für andere Aralkylreste sind Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl.

R' stellt eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dar. Der Alkylrest R' kann verzweigt sein; bevorzugt wird jedoch ein linearer unverzweigter Kohlenwasserstoffrest wie Methyl oder Ethyl.

n bedeutet eine Zahl von 0 bis 4, bevorzugt 1 bis 3.

Kieselsäureester der angegebenen Art sind nach dem Stand der Technik auf vielfältige Weise darstellbar, vgl. W. Noll, Chemie und Technologie der Silikone, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1968, Seite 554 ff. Für den erfindungsgemäßen Einsatzzweck werden Herstellungsverfahren bevorzugt, die es gestatten, die Ester ohne größeren Aufwand völlig frei von sauren Verunreinigungen (besonders Halogenwasserstoffen) zu

- 7 -

erhalten, da diese bekanntermaßen die Korrosion von Metall fördern können.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann die Oberfläche der Metallteilchen mit nur einem Ester, dessen

5 Hydrolysat und/oder Kondensat belegt sein. Die Oberflächenschicht kann aber auch aus zwei oder mehreren Kieselsäureestern, deren Hydrolysaten bzw. Cohydrolysaten und/oder Kondensaten bzw. Cokondensaten gebildet werden. Es ist demzufolge auch nicht unbedingt erforderlich, daß die zur erfindungsgemäßen Verwendung kommen-

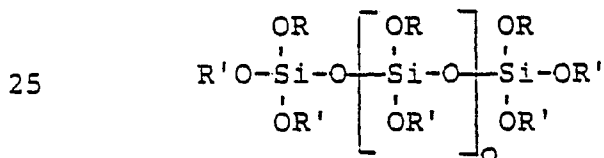
10 den Kieselsäureester einheitliche Verbindungen sind. Vielmehr ist es durchaus möglich, bei deren Herstellung evtl. anfallende Reaktionsgemische unmittelbar zur Stabilisierung einzusetzen. Dadurch entfällt die Notwendigkeit einer mitunter sehr aufwendigen und teuren

15 Reinigung.

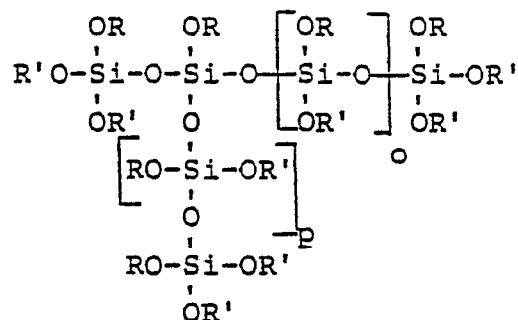
Man kann auch anstelle der monomeren ortho-Kieselsäureester von vornherein deren Umsetzungsprodukte mit für

20 die vollständige Hydrolyse derselben nicht ausreichenden Mengen Wasser zur Beschichtung der Metallteilchen einsetzen.

Durch die nicht vollständige Hydrolyse entstehen Polykieselsäureester, die beispielsweise durch folgende Formeln beschrieben werden können:



BAD ORIGINAL



- wobei R einen gegebenenfalls verzweigten und/oder durch Sauerstoffbrücken ein- oder mehrfach unterbrochenen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl- oder Aralkylrest oder ein Wasserstoffatom bedeuten kann. R' steht für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ist gegebenenfalls gleich R. o und p sind Zahlen von 0 bis 50, bevorzugt von 1 bis 35.
- 5
- 10 Die Menge an Kieselsäureester, die mindestens angewandt werden muß, um den Metallteilchen den pyrophoren Charakter zu nehmen, hängt von der Teilchengröße, der spezifischen Oberfläche (BET-Stickstoff-Adsorptionsmethode) und der Porosität der Pigmente ab. Außerdem geht der
- 15 Reduktionsgrad der Pigmente ein: Materialien, die kleinere Mengen Oxide oder Oxidhydroxide enthalten, lassen sich - bei vergleichbarer Teilchengröße, BET-Oberfläche und Porengehalt - mit geringeren Mengen stabilisieren als vollständig durchreduzierte Metallpulver. Mit
- 20 Hilfe einfacher Testversuche ist es einem Fachmann ohne weiteres möglich, die Mindestmenge zu ermitteln. Da es in den meisten Fällen jedoch nicht nur darauf ankommt, den Metallteilchen den pyrophoren Charakter zu nehmen, sondern ein Erhalt der magnetischen Kenn-

größen bei Lagerung an der Luft über einen längeren Zeitraum hinweg gewünscht wird, wird man ohnedies die Behandlung mit einer etwas größeren Menge an Kieselsäureester als der Minimalmenge vornehmen, 5
zumal sich die oberflächliche Schutzschicht bei der späteren Verarbeitung in keiner Weise nachteilig auswirkt.

Die beanspruchten magnetischen Metall- und Legierungspigmente enthalten daher oberflächlich mindestens einen ortho-Kieselsäureester der angegebenen Art, dessen 10
Hydrolysat und/oder Kondensat in einer Menge von 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, und besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%. Obgleich die in den Patentansprüchen 1 und 2 beanspruchten magnetischen Metall- 15
und Legierungspigmente auch dann, wenn sie fertig verarbeitet in das handelsübliche Bindemittel eines magnetischen Aufzeichnungsmediums eingebettet sind, bereits an sich eine bemerkenswert große Resistenz gegen elektrochemische Korrosionsprozesse zeigen, kann für einige 20
Verwendungszwecke eine noch höhere Widerstandsfähigkeit wünschenswert sein.

Es wurde gefunden, daß dies bei magnetischen Metall- und Legierungspigmenten erreicht ist, die zusätzlich zur Kieselsäureester-Beschichtung einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthalten. Die so behandelten Metallpulver 25
als solche zeigen eine erhöhte Stabilität gegenüber Luftoxidation in Atmosphären unterschiedlicher relativer Luftfeuchten.

Als Korrosionsinhibitoren können die nach dem Stand

der Technik zugänglichen und wirksamen Verbindungen eingesetzt werden, z.B. höhere Amine, Aldehyde, Alkohole oder Ketone, Amidine, Guanidine, heterocyclische Verbindungen mit Stickstoff und/oder Sauerstoff
5 und/oder Schwefel als Heteroatome (Urotropin, Pyrazole, Imidazole, Imidazoline, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Triazole, Triazine, Pyridine sowie die entsprechenden Benzol-anellierten Systeme wie Benzimidazole, Benzothiazole, Benzotriazole, Chinoline oder
10 Isochinoline, Chinazoline und andere) Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, organische Acetylderivate, organische Nitroverbindungen, Phosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren und deren Derivate und Salze, stickstoffhaltige Phosphon- oder Phosphonocarbonsäuren sowie deren Derivate
15 und Salze, organische und anorganische Salze von Carbonsäuren wie Acetate, Benzoate, Cinnamate, Salicylate und andere, organische und anorganische Phosphate (Polyphosphate), Phosphite und Sulfonate usw.. Selbstverständlich können auch geeignete Mischungen dieser Mittel
20 verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind magnetische Metall- und Legierungspigmente, in denen die Korrosionsinhibitoren in der Kieselsäureester-Schicht Verbindungen aus der Reihe der Benzotriazole, der Benzothiazole, der Benzimidazole,
25 der Guanidine, der Amidine und/oder der Metallsalze der Carbonsäuren sind und in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 4 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Metall, vorliegen.

- Das Aufbringen der stabilisierenden Schutzschicht auf die pyrophoren magnetischen Metall- und Legierungspigmente kann durch Behandlung derselben mit den zuvor durch Verdampfen oder Verdüsen in einen feinverteilten
- 5 Zustand überführten Kieselsäureestern in dafür geeigneten Apparaturen (Wirbelschichtreaktor, Drehrohr etc.) erfolgen, gegebenenfalls unter Mitwirkung von Wasserdampf und/oder katalytisch aktiver Stoffe und erforderlichenfalls bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur.
- 10 Es wird jedoch bevorzugt, die Stabilisierung in der flüssigen Phase vorzunehmen, und zwar in der Weise, daß die unbehandelten Pigmente in Suspensionen in organischem und/oder wäßrigem Medium mit mindestens einem ortho-Kieselsäureester und/oder Polykieselsäure-
- 15 ester und gegebenenfalls mindestens einem Korrosionsinhibitor behandelt werden, danach von der organischen und/oder wäßrigen Phase abgetrennt und bei Temperaturen zwischen 50 und 250°C getrocknet werden.
- Als organische Medien sind niedere Alkohole wie Me-
- 20 thanol, Ethanol, Isopropanol, niedere Ketone wie Aceton, Butanon-(2) und niedere Ether wie Tetrahydrofuran, 1.4-Dioxan, gut geeignet. Da die magnetischen Metall- und Legierungspigmente vor der Stabilisierung selbstentzündlich sind und durch die Behand-
- 25 lung lediglich in einen thermodynamisch metastabilen Zustand überführt werden, wird man aus Sicherheitsgründen die Behandlung in organisch/wäßrigen Medien oder in Wasser selbst vornehmen. Gegebenenfalls können Hilfsmittel beigemischt werden, welche die Suspendie-

5 rung der Pigmente erleichtern (Dispergiermittel) und/
oder die Hydrolyse bzw. Kondensation des Esters fördern.
Dies sind beispielsweise kondensierte Phosphate, katio-
nische, anionische, amphotere oder nicht-ionogene Netz-
mittel bzw. Tenside, sauer oder alkalisch wirkende
Substanzen oder Substanzgemische, die in freier oder
immobilisierter Form vorliegen können, pH-Wert stabi-
lisierende Substanzen wie Puffergemische.

10 Das pyrophore magnetische Metall- oder Legierungspig-
ment wird nach an sich bekannten Methoden im organi-
schen und/oder wäßrigen Medium suspendiert. Kie-
selsäureester und gegebenenfalls Korrosionsinhibito-
ren können zu einem beliebigen Zeitpunkt vor, während
15 oder nach der Bereitung der Suspension der flüssigen
Phase zugesetzt werden, wobei im letzteren Fall die Zu-
gabe zweckmäßigerweise direkt im Anschluß an die Sus-
pendierung erfolgt. Der Pigment-Gehalt der Suspension
bewegt sich im allgemeinen zwischen 5 und 50 Gew.-%.

20 Es hat sich in vielen Fällen als vorteilhaft erwiesen,
das Pigment einige Zeit in Suspension zu belassen, be-
vor man es dann abtrennt und bei Temperaturen von 50 -
bis 250°C, bevorzugt 80 bis 150°C, trocknet. Während
dieser Zeitspanne - bevorzugt eine halbe bis fünf Stun-
den - wird die Suspension bei Raumtemperatur oder höhe-
25 ren Temperaturen als Raumtemperatur, insbesondere bei
20 bis 90°C, gerührt.

Besonders bevorzugt ist es, die Abtrennung der behandel-
ten magnetischen Metall- und Legierungspigmente vom or-
ganischen und/oder wäßrigen Medium und ihre Trocknung



miteinander zu kombinieren, indem man die Suspension einer Sprühtrocknung unterwirft. Hierbei kann die Temperatur des Trocknungsgases bis zu 500°C betragen. Die sprühgetrockneten, beschichteten Pigmente können einer
5 zusätzlichen Wärmebehandlung bei den oben angegebenen Temperaturen unterzogen werden und gegebenenfalls aus einer Inertgasatmosphäre in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre überführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird normalerweise unter
10 weitestgehendem Ausschluß von Sauerstoff in Inertgasatmosphäre (unter "Inertgasatmosphäre" wird hier auch Vakuum verstanden), in der Regel Stickstoff, durchgeführt, um eine Oxidation der magnetischen Metall- und Legierungspigmente zu vermeiden. Erst nach vollzogener
15 Trocknung bzw. Temperung wird das beschichtete Pigment an die Luft gebracht. Gegebenenfalls kann die Inertgasatmosphäre durch dosierte Zugabe von Sauerstoff oder Luft allmählich gegen Luftatmosphäre ausgetauscht werden. So kann sichergestellt werden, daß evt. noch vor-
20 handene aktive Zentren, die bei direktem Zutritt von Luftsauerstoff sofort oxidieren würden und durch die dabei freigesetzte Energie als Initialzündquelle für die gesamte Pigmentmenge wirken könnten, gefahrlos passiviert werden. Diese Passivierung kann selbstver-
25 ständiglich auch mit anderen Sauerstoff-haltigen Gasgemischen als Luft vorgenommen werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß es selbst für den Fachmann außerordentlich überraschend ist, daß das beschriebene Verfahren trotz der Verwendung protischer Medien
30 zum Erfolg führt, ohne daß die magnetischen Metall- und



Legierungspigmente hierbei leiden. Die Sättigungsmagnetisierung sinkt um höchstens den Prozentsatz, den die nicht-magnetische Schutzhülle gewichtsmäßig im beanspruchten Pigment ausmacht. Der scheinbar stärkere
5 Abfall der remanenten Magnetisierung, der an Pulverproben teilweise beobachtet wurde, ist bedingt durch Textur- bzw. Packungseinflüsse und schlägt sich in der Bandremanenz nicht nieder.

Die erfindungsgemäßen nicht-pyrophoren magnetischen Metall- und Legierungspigmente lassen sich nach den bekannten Methoden zu Dispersionen der Pigmente in Bindemitteln und Lösungsmitteln verarbeiten, die dann zur Herstellung der eigentlichen magnetischen Aufzeichnungsmedien verwendet werden können. Dabei fällt ihr ausgezeichnetes Dispergierverhalten sowohl in organischen
15 als auch in wäßrigen Systemen auf. Unverträglichkeiten konnten nicht beobachtet werden. Vielmehr wurde unerwarteterweise festgestellt, daß bei der Herstellung der Dispersionen die Bindermenge ohne nachteilige Folgen um den Anteil reduziert werden kann, der gewichtsmäßig der stabilisierenden Schutzschicht auf den Pigmenten entspricht, ein nicht zu unterschätzender Vorteil insbesondere dann, wenn hohe Pigmentfüllgrade
20 gefordert sind.

Grundsätzlich können in Verbindung mit den erfindungsgemäßen magnetischen Metall- und Legierungspigmenten die nach dem Stand der Technik für die Fertigung von Magnetogrammträgern üblichen Bindemittel eingesetzt werden, wie z.B. Copolymere von Vinylchlorid mit Vinylacetat einschließlich der Varianten, die Carboxyl-,
30 Hydroxyl- oder Epoxidgruppen enthalten, Copolymere von Vinylchlorid mit Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern einschließlich der durch partielle Ver-

Le A 20 051



seifung zugänglichen Hydroxylgruppen-haltigen Versionen, Copolymere von Vinylchlorid mit ungesättigten OH-Gruppen-haltigen Monomeren, mit Acrylnitril oder Vinylidenchlorid, Copolymere von Acrylsäureestern mit Acrylnitril, mit Vinylidenchlorid oder mit Styrol sowie die analogen Copolymere von Methacrylsäureestern, Copolymere von Vinylidenchlorid oder Butadien mit Acrylnitril, Polyvinylfluoride, Polyvinylacetale wie Polyvinylformale oder Polyvinylbutyrale, Polyurethanelastomere, Polyamidharze, Polyesterharze, Binder auf Cellulosebasis, Binder auf Basis synthetischer Kautschuke, ungesättigte Polyesterharze, Phenoplaste, Aminoplaste, Epoxidharze in Verbindung mit Härtern, reaktiv modifizierte Alkydharze, mit Isocyanat-Gruppen modifizierte Polyether, Binder auf Basis von Polyurethanpräpolymeren mit reaktionsfähigen Isocyanatgruppen. Selbstverständlich können auch geeignete Gemische dieser Bindemittel verwendet werden.

Bei der Erstellung der Pigmentdispersionen können zum geeigneten Zeitpunkt Additive zugesetzt werden, wie sie üblicherweise bei der Fertigung magnetischer Aufzeichnungsmedien Verwendung finden: Dispergiermittel, Gleitmittel, Weichmacher, Fungizide, Alterungsstabilisatoren, Antistatika, nicht-magnetisierbare Füllstoffe bzw. Pigmente.

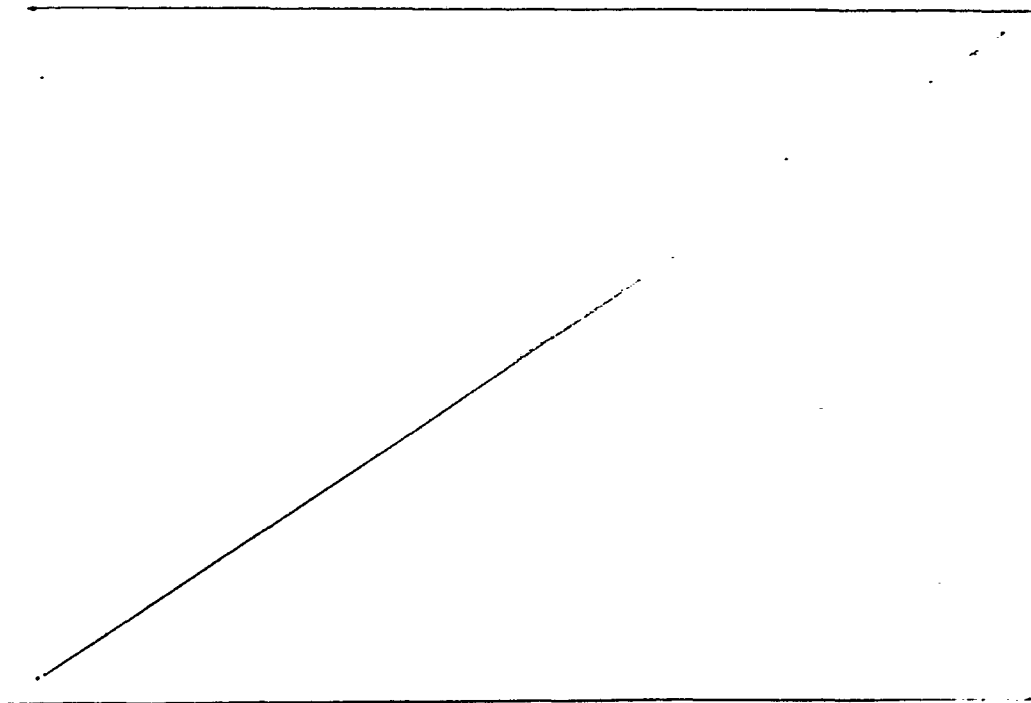
Magnetische Metall- und Legierungspigmente gemäß der vorliegenden Erfindung können zur Fertigung magnetischer Aufzeichnungsmedien jeglicher Art verwendet werden.



den, wie z.B. Tonbänder, Videobänder, Instrumentationsbänder, Computerbänder, flexible und starre Magnetkarten, flexible Magnetscheiben, starre Magnetplatten, Trommelspeicher.

- 5 Derartige magnetische Informationsträger werden eingesetzt für Bild- und Tonaufzeichnung, zur Speicherung von Meßdaten, als externe Speicher für Datenverarbeitungsanlagen, zu Archivierungszwecken, für Textverarbeitungssysteme, für Identifikationssysteme
10 wie Ausweise, Kreditkarten, Fahrkarten.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele im einzelnen erläutert, die den Anmeldungsgegenstand jedoch in keiner Weise einschränken. Die in den Beispielen angegebenen magnetischen Daten wurden in einem Feld von
15 3,5 KOe gemessen.



Beispiel 1

20 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^H_c : 772 Oe, Br/ρ : 1102 Gg⁻¹cm³, $4 \tilde{\Pi} I_s/\rho$: 1855 Gg⁻¹cm³, $Br/4 \tilde{\Pi} I_s$: 0,59)

5 wurden mit Hilfe einer Mischsirene in 200 g destilliertem Wasser dispergiert. Während dieses Vorgangs wurden 4 g Kieselsäuretetraethylester zugegeben. Die Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen im Stickstoffstrom 10 Stunden bei 105°C getrocknet. Nach dem

10 Abkühlen wurde eine Probe an die Luft gebracht und pulverisiert. Die magnetischen Pulverdaten dieser Probe wurden sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit (B) gemessen:

	A	B
I^H_c (Oe)	759	765
15 Br/ρ (Gg ⁻¹ cm ³)	990	935
$4 \tilde{\Pi} I_s/\rho$ (Gg ⁻¹ cm ³)	1710	1614
$Br/4 \tilde{\Pi} I_s$	0,58	0,58

Beispiel 2

3,7 g des nach Abtrennung der Leichtsieder (Restdruck 20 mbar, Sumpftemperatur bis 95°C) erhaltenen Produktes der Umsetzung von 1 Mol Kieselsäuretetraethylester mit

1 Mol n-Octadecanol wurden in einer Mischung aus 120 g Butanon-(2) und 30 g destilliertem Wasser gelöst. Mittels eines Dissolvers wurden 15 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^H_c : 1126 Oe, Br/ρ : 1233 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1950 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,63) in dieser Lösung dispergiert. Nachdem die resultierende Suspension 75 Minuten bei 65°C gerührt worden war, wurden Lösungsmittel und Spaltprodukte der Ester-Hydrolyse bzw. -Kondensation am Rotationsverdampfer bei einem Restdruck von 30 mbar und Temperaturen bis zu 80°C verdampft. Das granulatformige Material wurde eine Stunde lang unter Inertgas einer Wärmebehandlung bei 90°C unterworfen. Eine Probe des erkalteten Produktes wurde an der Luft aufgerieben. Die an dieser Probe sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25°C und 65 % relativer Luftfeuchte (B) bestimmten magnetischen Pulverdaten waren:

	A	B
I^H_c (Oe)	1115	1121
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	1043	1020
$4\pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1658	1619
$Br/4\pi I_s$	0,63	0,63

Beispiel 33 a

10,4 g 2-Ethylhexyloxytriethoxysilan wurden in einer Mischung aus 315 g Ethanol und 135 g destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zusatz von Essigsäure auf 4,5 eingestellt und die Lösung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 50 g eines pyrophoren Eisenpigments (I^H_c : 714 Oe, Br/ρ : 973 $Gg^{-1}cm^3$, $4 \pi I_s/\rho$: 1864 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4 \pi I_s$: 0,52) mittels eines Disolvers in dieser Lösung dispergiert. Die Pigmentsuspension wurde 1 Stunde bei 50°C gerührt und anschließend in einen Laborsprühtrockner (IRA-Mini-Sprühtrocknungsanlage HO) eingespeist, der mit Stickstoff betrieben wurde (Trocknungsgastemperatur zwischen 180 und 200°C). Das sprühtrocknete Pigment wurde noch 1 Stunde unter Stickstoff bei 100°C getempert, bevor dann eine Probe des feinteiligen Materials an Luft gebracht wurde. Die magnetischen Pulverdaten dieser Probe wurden sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25°C und 65 % (B) bzw. 95 % (C) relativer Luftfeuchtigkeit gemessen:

	A	B	C
I^H_c (Oe)	769	775	780
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	810	805	738
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1687	1665	1538
$Br/4 \pi I_s$	0,48	0,48	0,48

3 b

8,6 g 2-Ethylhexyloxytriethoxysilan wurden in einer Mischung aus 160 g Ethanol und 65 g destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zusatz von Essigsäure auf 4,5 eingestellt und die Lösung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Unterdessen wurde eine Suspension von 50 g des gleichen pyrophoren Eisenpigments wie in Beispiel 3 a in einer Mischung aus 155 g Ethanol und 70 g destilliertem Wasser, in der zuvor 1 g 1,2-Pentamethylenbenzimidazol gelöst worden waren, bereitet. Unter Zuhilfenahme eines Intensivrührers wurde diese Suspension mit der Silanlösung verdünnt und wie in Beispiel 3 a weiter verfahren. Die Messung der magnetischen Pulverdaten erfolgte ebenfalls wie in Beispiel 3 a beschrieben und ergab:

	A	B	C
I_c^H (Oe)	771	770	773
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	798	800	758
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1695	1667	1610
$Br/4 \pi I_s$	0,47	0,48	0,47

3 c

8,6 g 2-Ethylhexyloxytriethoxysilan und 1 g [®] Preventol
 CI 6 (ethoxyliertes 2-Mercaptobenzimidazol, Bayer AG)
 wurden in einer Mischung aus 315 g Ethanol und 135 g
 5 destilliertem Wasser gelöst. Nachdem die Lösung 1
 Stunde bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden
 50 g des gleichen pyrophoren Eisenpigments wie in Bei-
 spiel 3 a hierin suspendiert. Die weitere Arbeitsweise
 war die gleiche wie in Beispiel 3 a. Die Messung der
 10 magnetischen Pulverdaten des stabilisierten Pigmentes
 ergab:

	A	B	C
I_{c}^{H} (Oe)	759	759	763
$\text{Br}/\mathcal{S}$ ($\text{Gg}^{-1}\text{cm}^3$)	805	805	773
$4 \pi I_{\text{s}}/\mathcal{S}$ ($\text{Gg}^{-1}\text{cm}^3$)	1678	1660	1621
$\text{Br}/4 \pi I_{\text{s}}$	0,48	0,48	0,48

3 d

8,6 g 2-Ethylhexyloxytriethoxysilan und 1 g 1-Hydroxy-
 15 benzotriazol wurden in einer Mischung aus 315 g Ethanol
 und 135 g destilliertem Wasser gelöst. In dieser Lösung
 wurden 50 g des gleichen pyrophoren Eisenpigments wie
 in Beispiel 3 a suspendiert. Die weitere Arbeitsweise

war die gleiche wie in Beispiel 3 a mit der Ausnahme, daß die Suspension unmittelbar nach der Bereitung zur Sprühtrocknung eingesetzt wurde. Die Messung der magnetischen Pulverdaten des stabilisierten Pigmentes ergab:

	A	B	C
I^H_C (Oe)	775	771	768
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	778	775	750
$4 \pi I_s / \rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1621	1614	1546
$Br/4 \pi I_s$	0,48	0,48	0,49

3 e.

Wie Beispiel 3 c, nur wurde anstelle von 1 g [®]Preventol CI 6 1 g Cyclohexyliminokohlensäuredimorpholid eingesetzt. Die Messung der magnetischen Pulverdaten des stabilisierten Pigments ergab:

	A	B	C
I^H_C (Oe)	755	758	760
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	814	815	810
$4 \pi I_s / \rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1696	1685	1676
$Br/4 \pi I_s$	0,48	0,48	0,48

3 f

Wie Beispiel 3 b, nur wurde anstelle von 1 g 1,2-Pentamethylenbenzimidazol 1 g Isophorondiamin-bis-caprolactamamidin eingesetzt. Die Messung der magnetischen Pulverdaten des stabilisierten Pigments ergab:

	A	B	C
I_c^H (Oe)	765	759	760
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	804	795	802
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1677	1680	1670
$Br/4 \pi I_s$	0,48	0,47	0,48

Zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit im Band wurden mit den stabilisierten Pigmenten sowie zum Vergleich mit dem unbehandelten pyrophoren Eisenpigment nach folgender Vorschrift kurze Probefolien hergestellt:

1 g Metallpigment wurde in 2,5 cm³ einer 12 gew.-%igen Lösung eines Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymerisats in gleichen Teilen Ethyl- und Butylacetat, welche außerdem 4 Gew.-% (bezogen auf Pigment) eines Dispergiermittels enthielt, auf einem Muller bei 6 kp Belastung mit 175 Umdrehungen dispergiert. Die erhaltene Lackprobe wurde mit einem 90 μ -Filmzieher auf eine 30 μ starke Polyesterfolie aufgezogen, in einem Magnetfeld ausgerichtet und anschließend getrocknet.

Um eine genauere Aussage zu ermöglichen, wurden von jeder Pigmentprobe mehrere Probestreifen hergestellt und diese jeweils 48 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Sodann wurden Bandproben mit homogen glatter und geschlossener Oberfläche in eine Klimakammer eingebracht, in der konstant eine Temperatur von 55°C und eine relative Luftfeuchte von 95 % herrschten. Der Zustand der Magnetschicht wurde bei 35-facher Vergrößerung im Auflicht beurteilt. Die Ergebnisse der klimatischen Tests sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	erste Rostspuren nach durchschnittlich x Tagen Klimatest
nicht stabilisiertes Pigment	4
Probe 3 a	39
Probe 3 b	51
Probe 3 c	58
Probe 3 d	70
Probe 3 e	55
Probe 3 f	47

Beispiel 4

10 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^H_c : 844 Oe, Br/ρ 1182 Gg⁻¹cm³, $4 \pi I_s/\rho$: 1917 Gg⁻¹cm³, $Br/4 \pi I_s$: 0,62) wurden in einer Emulsion von 1,9 g Dodecyloxytriethoxysilan in einer Mischung aus 50 g 1,4-Dioxan und 30 g destilliertem Wasser mittels eines Kotthoff-Rührwerks suspendiert. Die Suspension wurde 3 Stunden bei 40°C

gerührt. Dann wurde abfiltriert und der Filterkuchen 8 Stunden im Stickstoffstrom bei 150°C getrocknet. Eine Probe des wieder abgekühlten Produktes wurde an die Luft gebracht und zerkleinert. Die magnetischen Pulverdaten dieser Probe wurden sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit (B) gemessen:

	A	B
I^H_c (Oe)	840	844
$Br/\mathcal{S}$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1033	1027
$4\pi I_s/\mathcal{S}$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1693	1685
$Br/4\pi I_s$	0,61	0,61

Beispiel 5

10 4,4 g o-Methylphenoxytriethoxysilan wurden in einer Mischung aus 80 g Isopropanol und 20 g destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Ammoniakwasser auf 9 eingestellt. Dann wurden 15 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^H_c : 1313 Oe, $Br/\mathcal{S}$: 1137 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\mathcal{S}$: 1935 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,59) mit Hilfe einer Mischsirene hierin dispergiert. Die Pigmentsuspension wurde noch 1 Stunde bei 85°C gerührt. Es wurde abfiltriert und der Filterkuchen 9 Stunden
20 im Stickstoffstrom bei 130°C getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde eine Probe an Luft aufgerieben. Die sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit (B) an dieser Probe gemessenen magneti-

schen Pulverdaten waren:

	A	B
I^H_c (Oe)	1292	1305
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	980	942
$4 \cdot \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1689	1611
$Br/4 \cdot \pi I_s$	0,58	0,58

Beispiel 6

285 g eines Gemisches bestehend aus:

- 5 25,7 Gew.-% Kieselsäuretetraethylester
 43,3 Gew.-% 2-Ethylbutyloxytriethoxysilan
 22,9 Gew.-% Bis(2-Ethylbutyloxy)diethoxysilan
 6,8 Gew.-% Tris(2-Ethylbutyloxy)ethoxysilan
 0,9 Gew.-% Ethanol
 10 und
 0,4 Gew.-% 2-Ethylbutanol

wurden in einer Mischung aus 6750 g Ethanol und 2250 g destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von Essigsäure auf 4,2 eingestellt.

- 15 Nachdem die Lösung 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden 1000 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^H_c : 1050 Oe, Br/ρ : $1182 Gg^{-1}cm^3$, $4 \cdot \pi I_s/\rho$: $1910 Gg^{-1}cm^3$, $Br/4 \cdot \pi I_s$: 0,62) mit Hilfe eines Dissol-
- 20 vers herein dispergiert. Die resultierende Suspension wurde 2 Stunden bei 45°C gerührt und dann in einen Laborsprühtrockner (IRA-Mini-Sprühtrocknungsanlage 20)

eingespeist, der mit Stickstoff betrieben wurde (Trocknungsgastemperatur zwischen 180 und 200°C). Das sprühgetrocknete Pigment wurde noch 2 Stunden bei 110°C unter Stickstoff getempert. Nach dem Erkalten wurde eine
 5 Probe des pulverförmigen Produkts an die Luft gebracht. An dieser Probe wurden sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung in dünner Schicht bei 25°C und 65 % relativer Luftfeuchte (B) folgende Magnetwerte gemessen:

	A	B
I^H_C (Oe)	1105	1114
Br/ρ (Gg ⁻¹ cm ³)	968	930
$4\pi I_{Si}/\rho$ (Gg ⁻¹ cm ³)	1699	1632
$Br/4\pi I_{Si}$	0,57	0,57

10 Herstellung von Magnetbändern:

a) Physikalisch trocknendes Bindemittelsystem:

236 g des stabilisierten Metallpigments wurden in einer Lösung von 53 g Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Co-
 15 polymerisat, 4,5 g Siliconöl und 6 g Dispergiermittel in 440 g einer Mischung aus gleichen Teilen Ethyl- und Butylacetat dispergiert und 3,5 Stunden in einer Perlmühle (Mahlkörper: Glaskugeln mit 1, 2 und 3 mm Durchmesser) gemahlen. Danach wurde filtriert, der Lack auf eine
 20 12µ starke Polyesterfolie aufgetragen und das im Lack dispergierte Eisenpigment in einem Magnetfeld ausgerichtet. Anschließend wurde die Magnetschicht getrocknet. Die Schichtdicke im trockenen Zustand betrug ca. 6µ.

Magnetische Messungen am Band ergaben:

I^H_c : 1020 Oe (1002 Oe)

Br : 3050 G (3150 G)

Br/Bs: 0,78 (0,78)

- 5 In Klammern sind die Daten des entsprechenden Bandes mit unstabilisiertem Pigment angegeben. Beide Bänder haben bezüglich des magnetisch wirksamen Materials ähnliche Volumenfüllfaktoren.

b) Vernetzendes Bindemittelsystem:

- 10 275 g des stabilisierten Metallpigments wurden in einer Lösung von 14,4 g Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymerisat, 5 g Acrylnitril/Butadien-Copolymerisat, 19,4 g Polyesterurethan, 92,4 g Hydroxylgruppen-haltigem Polyacrylat und 8,5 g Dispergiermittel in einer Mischung
15 aus 231 g Tetrahydrofuran, 115,5 g Methylisobutylketon und 51,7 g Cyclohexanon dispergiert. Anschließend wurde die Mischung 3,5 Stunden in einer Perlmühle (Mahlkörper: Glaskugeln mit 1, 2 und 3 mm Durchmesser) gemahlen. 30 Minuten vor Ende der Mahldauer wurden 19,4 g
20 eines polyfunktionellen aliphatischen Isocyanats zur Vernetzung des Bindemittelsystems zugesetzt. Danach wurde filtriert, der Lack auf eine 12µ starke Polyesterfolie aufgetragen und das im Lack dispergierte Eisenpigment in einem Magnetfeld ausgerichtet. Der Magnetlack wurde anschließend getrocknet. Seine Dicke im
25 trockenen Zustand betrug ca. 6µ.

Magnetische Messungen am Band ergaben:

I^H_c : 1039 Oe

Br: 2700 G

Br/Bs: 0,76

5 c) Wäßriges, physikalisch trocknendes Bindemittelsystem:

240 g des stabilisierten Metallpigments wurden in 175 g destilliertem Wasser, welches 8 Gew.-% (bezogen auf Pigment) eines Dispergiermittels enthielt, suspendiert. Zu der Suspension wurde eine Mischung aus 200 g einer
10 50 %igen Dispersion eines Acrylat/Styrol-Copolymerisats und 10 g Butyldiglykolacetat gegeben und der gesamte Ansatz 3,5 Stunden in einer Perlmühle (Mahlkörper: Glaskugeln mit 1, 2 und 3 mm Durchmesser) gemahlen. Anschließend wurde filtriert, der Lack auf eine 12µ
15 starke Polyesterfolie aufgetragen und das im Lack dispergierte Eisenpigment in einem Magnetfeld ausgerichtet. Danach wurde die Magnetschicht getrocknet. Die Schichtdicke im trockenen Zustand betrug ca. 6µ.

Magnetische Messungen am Band ergaben:

20 I^H_c : 1050 Oe

Br: 2600 G

Br/Bs: 0,72

BAD ORIGINAL



Beispiel 7

5,8 g des nach Abziehen der flüchtigen Anteile (Restdruck 18 mbar, Sumpftemperatur bis 175°C) erhaltenen Produktes der Umsetzung von 1 Mol Kieselsäuretetraethylester mit
 5 1 Mol 9-Octadecen-1-ol wurden in einer mit Ammoniak auf pH 6,8 eingestellten Mischung aus 270 g Isopropanol und 180 g destilliertem Wasser emulgiert.

Mittels eines Dissolvers wurden 50 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigmentes (I^H_C : 852 Oe, Br/ρ : 1108 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1847 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,60) in dieser Emulsion dispergiert. Die Suspension wurde 45 Minuten bei 50°C gerührt und anschließend unter Inertbedingungen bei einer Trocknungsgastemperatur von etwa 200°C sprühgetrocknet (IRA-
 15 Mini-Sprühtrocknungsanlage HO). Eine Probe des pulverigen Produkts wurde an Luft gebracht. Die an dieser Probe sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25°C und 65 % relativer Luftfeuchte (B) bestimmten magnetischen Pulverdaten waren:

		A	B
20	I^H_C (Oe)	875	912
	Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	938	868
	$4\pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1662	1506
	$Br/4\pi I_s$	0,56	0,58

Beispiel 8

13 g 2-Ethoxyethyloxytriethoxysilan wurden in einer Mi-

schung aus 135 g Ethanol und 315 g destilliertem Wasser
 emulgiert. Dann wurden 50 g eines nadelförmigen pyro-
 phoren Eisenpigments ($I^H C$: 999 Oe, Br/ρ : 1005 $Gg^{-1}cm^3$,
 $4\pi I_s/\rho$: 1771 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,57) in dieser Emul-
 5 sion dispergiert. Die resultierende Suspension wurde
 eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und sodann
 in einen Laborsprühtrockner (IRA-Mini-Sprühtrocknungs-
 anlage EO) eingespeist, dessen Trocknungsgas Stickstoff
 eine Temperatur zwischen 200 und 220°C hatte. Eine Probe
 10 des sprühgetrockneten Pigments wurde an die Luft gebracht.
 Die Messung der magnetischen Pulverdaten sofort (A) und
 nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei
 25°C und 65 % relativer Luftfeuchte (B) ergab:

		A	B
$I^H C$	(Oe)	993	1002.
Br/ρ	($Gg^{-1}cm^3$)	832	787
$4\pi I_s/\rho$	($Gg^{-1}cm^3$)	1540	1438
$Br/4\pi I_s$		0,54	0,54

15 Beispiel 9

75 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen be-
 stehenden pyrophoren Metallpigments ($I^H C$: 845 Oe, Br/ρ :
 1150 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1916 $Gg^{-1}cm^3$ $Br/4\pi I_s$: 0,60) wur-
 den mittels eines Dissolvers in einer Emulsion von 12,8 g
 20 Cyclohexyloxytriethoxysilan in einer Mischung aus 264 g
 Isopropanol und 396 g destilliertem Wasser suspendiert.
 Die Emulsion war zuvor durch Zugabe von Ammoniakwasser
 auf einen pH-Wert von 5 eingestellt worden. Die Metall-

- 5 pigmentsuspension wurde noch 30 Minuten bei 75°C gerührt und dann unter Stickstoff einer Sprühtrocknung unterworfen (IRA-Mini-Sprühtrocknungsanlage HO, Trocknungstemperatur ca. 200°C). Eine Probe des erkalteten Produktes wurde an Luft gebracht. Die magnetischen Pulverdaten dieser Probe wurden sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit (B) gemessen:

		A	B
$I^H C$	(Oe.)	882	917
Br/ρ	(Gg ⁻¹ cm ³)	958	934
$4\pi I_s/\rho$	(Gg ⁻¹ cm ³)	1689	1650
$Br/4\pi I_s$		0,57	0,57

10 Beispiel 10

- 330 g 2-Ethylbutyloxytriethoxysilan wurden bei 70°C in Gegenwart einer immobilisierten Säure als Katalysator mit 18 g destilliertem Wasser, gelöst in 60 g Ethanol, umgesetzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde fil-
- 15 triert und dann bei einem Restdruck von 30 mbar und einer Temperatur von maximal 70°C von leicht siedenden Bestandteilen befreit.

- 5 g des so erhaltenen Produkts wurden in einer Mischung aus 88 g Methanol und 352 g destilliertem Wasser emul-
- 20 giert. In dieser Emulsion wurden 50 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments ($I^H C$: 714 Oe, Br/ρ : 973 Gg⁻¹cm³, $4\pi I_s/\rho$:

1864 Gg⁻¹cm³, Br/4 π I_S: 0,52) suspendiert. Die Suspension wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann bei einer Trocknungsgastemperatur zwischen 200 und 220°C unter Inertbedingungen sprühgetrocknet (IRA-Mini-Sprühtrocknungsanlage HO).

Eine an Luft gebrachte Probe des feinteiligen Materials hatte unmittelbar nach Herstellung (A) bzw. nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25°C und 65 % relativer Luftfeuchte (B) folgende magnetische Pulverdaten:

		A	B
I ^H C	(Oe)	697	736
Br/ ρ	(Gg ⁻¹ cm ³)	877	827
4 π I _S / ρ	(Gg ⁻¹ cm ³)	1786	1681
Br/4 π I _S		0,49	0,49

Beispiel 11

397 g eines Gemisches bestehend aus:

- 2,0 Gew.-% Kieselsäuretetraethylester
 53,4 Gew.-% 2-Ethylhexyloxytriethoxysilan
 40,3 Gew.-% Bis(2-Ethylhexyloxy)diethoxysilan
 3,7 Gew.-% Tris(2-Ethylhexyloxy)ethoxysilan
 und
 0,6 Gew.-% Ethanol

wurden in Gegenwart einer immobilisierten Säure als Katalysator bei 70°C mit 17 g destilliertem Wasser, gelöst

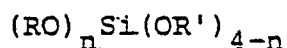
in 80 g Ethanol, umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, filtriert und dann bei einem Restdruck von 30 mbar und einer Temperatur von maximal 70°C ausgeheizt.

- 5 50 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments ($I^H C$: 1094 Oe, $Br/\int$: 1086 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\int$: 1742 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,62) wurden in einer Emulsion von 6 g des so erhaltenen Produkts in 440 g destilliertem Wasser dispergiert. Die
- 10 Suspension wurde am Rotationsverdampfer bei einem Restdruck von 30 mbar und Temperaturen bis zu 150°C zur Trockne eingedampft und das granulatförmige Material unter Stickstoff abgekühlt. Eine Probe des erkalteten Produkts wurde aufgerieben und an Luft gebracht. Die
- 15 an dieser Probe sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit (B) bestimmten magnetischen Pulverdaten waren:

		A	B
$I^H C$	(Oe)	1050	1096
$Br/\int$	($Gg^{-1}cm^3$)	890	874
$4\pi I_s/\int$	($Gg^{-1}cm^3$)	1561	1558
$Br/4\pi I_s$		0,57	0,56

Patentansprüche

- 1) Magnetische Metall- und Legierungspigmente mit einer Beschichtung aus mindestens einem ortho-Kieselsäureester und/oder dessen Hydrolysaten und/oder Kondensaten in einer Menge von 0,2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%.
- 2) Magnetische Metall- und Legierungspigmente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ortho-Kieselsäureester eine Verbindung der allgemeinen Formel



ist, wobei R einen gegebenenfalls verzweigten und/oder durch Sauerstoffbrücken ein- oder mehrfach unterbrochenen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einen Aryl- oder Aralkylrest, R' einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, n = 0 bis 4, bevorzugt 1 bis 3, bedeuten.

- 3) Magnetische Metall- und Legierungspigmente gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthält.

- 4) Magnetische Metall- und Legierungspigmente gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsinhibitoren Verbindungen aus der Reihe der Benzotriazole, der Benzothiazole, der Benzimidazole, der Guanidine, der Amidine und/oder der Metallsalze von Carbonsäuren sind und in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Metall, vorliegen.
- 5) Magnetische Metall- und Legierungspigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, erhältlich durch eine Behandlung der unbehandelten Pigmente in Suspension in organischem und/oder wäßrigem Medium mit mindestens einem ortho-Kieselsäureester und/oder Polykieselsäureester und gegebenenfalls mindestens einem Korrosionsinhibitor, Abtrennung von der organischen und/oder wäßrigen Phase, Trocknung bei Temperaturen zwischen 50 und 250°C und gegebenenfalls Überführung der Pigmente aus einer Inertgasatmosphäre in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre.
- 6) Verfahren zur Herstellung magnetischer Metall- und Legierungspigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die unbehandelten Pigmente in Suspension in organischem und/oder wäßrigem Medium mit mindestens einem ortho-Kieselsäureester und/oder Polykieselsäureester und gegebenenfalls mindestens einem Korrosionsinhibitor behandelt werden, danach von der organischen und/oder wäßrigen Phase abgetrennt, bei Temperaturen zwischen 50 und 250°C getrocknet

und gegebenenfalls aus einer Inertgasatmosphäre
in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre überführt
werden.

- 5 7) Verwendung der magnetischen Metall- und Legierungs-
pigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Her-
stellung magnetischer Aufzeichnungsmedien.