

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **81104590.5**

Int. Cl.³: **G 11 B 5/70**
H 01 F 1/06, B 22 F 9/24

Anmeldetag: **15.06.81**

Priorität: **15.07.80 DE 3026696**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.01.82 Patentblatt 82/3

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

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

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

Erfinder: **Roller, Hermann**
Schwedlerstrasse 118
D-6700 Ludwigshafen(DE)

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

Erfinder: **Balz, Werner, Dr.**
Carl-Bosch-Strasse 46
D-6703 Limburgerhof(DE)

54 Ferromagnetische, im wesentlichen aus Eisen bestehende Metallteilchen mit einem Oberflächenüberzug, Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.

57 Die Erfindung betrifft ferromagnetische, im wesentlichen aus Eisen bestehende Metallteilchen aus einem mindestens 85 Gew.% an metallischem Eisen aufweisenden Kern und eine diesen Kern umhüllende Eisen- und Chromoxid-Oberflächenschicht, die noch zusätzlich mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe von Zink, Phosphor in Form von Phosphat, Aluminium, Calcium, Strontium, Barium, Cadmium, Blei, Kobalt und Nickel in einer Gesamtmenge von nicht mehr als 9,5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des Metallteilchens, enthält, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.

EP 0 043 921 A1

Ferromagnetische, im wesentlichen aus Eisen bestehende Metallteilchen mit einem Oberflächenüberzug, Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern

- 5 Die Erfindung betrifft ferromagnetische, im wesentlichen aus Eisen bestehende Metallteilchen mit einem Oberflächenüberzug aus Metalloxiden, in dem neben Chrom, Eisen und Sauerstoff zusätzlich andere Metallionen und/oder Phosphationen gebunden sind, ein Verfahren zu ihrer Herstellung
10 sowie ihre Verwendung zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.

- Die Verwendung von Cr(VI)-Verbindungen, insbesondere Chromaten, zur oberflächlichen Oxidation von Eisen ist in der
15 Literatur seit langem bekannt. So besteht nach M. Cohen und A.F. Beck, Z. Elektrochem. 62, S. 696 (1958), der auf Eisenblech mit Na_2CrO_4 erhaltene Oxidfilm aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 . Desgleichen ist ein Verfahren zur Verminderung der Luftentzündlichkeit eines pyrophoren Katalysators bekannt geworden
20 (DE-AS 12 99 286). Danach kann pyrophores Nickel- oder Kobaltpulver durch Behandlung mit Dichromat in nicht-pyrophores Metallpulver überführt werden. Auch bei den feinteiligen Metallteilchen auf Basis Eisen, Kobalt oder Nickel, welche sich besonders als magnetisierbare Materialien für
25 die Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern eignen, wurde zur Verringerung der chemischen Reaktionsfähigkeit, sowohl hinsichtlich der Pyrophorität der Teilchen als auch bezüglich ihrer Stabilität nach der Einarbeitung in das schichtbildende Bindemittelmaterial, die Teilchenoberfläche mit Chrom(VI)-Verbindungen behandelt (US-PS 3 837 912,
30 3 932 293 und 3 865 627). Danach soll die Oberflächenschicht neben den das eigentliche Metallteilchen (Kern) bildenden Elementen ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) aus einem Chromit mit der Formel $\text{Me}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ mit X um 0,85 bestehen. Mit einer anderen,
35 Sob/BL

ebenfalls aus der üblichen Oberflächenbehandlung von Eisen bekannten Methode, der Phosphatierung, wurde der Oberflächenschutz der feinteiligen ferromagnetischen Metallteilchen, wie in der JA-OS 42 990/76, versucht.

5

Mit diesen bekannten Verfahren lassen sich die zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern geeigneten ferromagnetischen Metallteilchen stabilisieren. Da diese Teilchen jedoch wegen der geforderten magnetischen Eigenschaften nur geringe Abmessungen aufweisen dürfen, bei einem Längen-zu-
10 -Dicken-Verhältnis von größer 2, üblicherweise größer 4 bis 5 lediglich einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 20 bis 100 nm, bewirkt der chemische Angriff wegen der proportional großen Oberfläche einen merklichen Einfluß auf die
15 Substanz und damit auch auf die magnetischen Eigenschaften des Materials.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, eine Stabilisierung der feinteiligen magnetischen Metallteilchen zu erreichen, ohne daß deren magnetische Eigenschaften nachteilig
20 beeinflußt werden. Demzufolge ist es Aufgabe der Erfindung, ferromagnetische Metallteilchen bereitzustellen, welche verbesserte magnetische Eigenschaften und sowohl eine ausreichend verminderte Reaktionsfähigkeit (Pyrophorität) als auch eine genügende Stabilität gegen Umwelt-
25 einflüsse aufweisen und wobei insbesondere die damit hergestellten magnetischen Aufzeichnungsträger durch ihre mechanischen Eigenschaften vorteilhaft sind..

30 Es wurde nun gefunden, daß sich die Aufgabe mit ferromagnetischen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden Metallteilchen aus einem mindestens 85 Gew.-% an metallischem Eisen aufweisenden Kern und einer diesen Kern umhüllende Eisen- und Chromoxid-Oberflächenschicht lösen läßt, wenn lediglich
35 in der Oberflächenschicht neben Eisen, Sauerstoff und 1

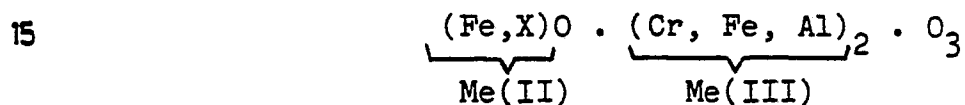
- bis 9 Gew.-% Chrom, bezogen auf die Gesamtmenge des Metallteilchens noch zusätzlich mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe von Zink, Phosphor in Form von Phosphat, Aluminium, Calcium, Strontium, Barium, Cadmium, Blei, Kobalt und Nickel in einer Gesamtmenge von nicht mehr als 9,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Metallteilchens, enthalten sind.

- Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen ferromagnetischen Metallteilchen.

- Die erfindungsgemäßen ferromagnetischen Metallteilchen bestehen demnach aus einem Kern, der mindestens zu 85 Gew.-% aus metallischem Eisen besteht und als pyrophore Teilchen üblicherweise durch Reduktion von α - oder γ -Eisen(III)oxidhydroxid, deren Gemenge oder Entwässerungsprodukte entsteht, welche zweckmäßigerweise vor der Reduktion, wie beispielhaft in den DE-OSen 24 34 058, 24 34 096, 26 46 348, 27 14 588 und 27 43 298 beschrieben, formstabilisierend ausgerüstet worden sind. Durch Einwirkung von Chrom(VI)-Verbindungen enthaltenden Lösungen auf das pyrophore Teilchen wird nun eine Eisen- und Chromoxid-Oberflächenschicht gebildet und dann diese Oberflächenschicht, sei es schon während ihrer Bildung oder erst unmittelbar danach mit mindestens einem der genannten Elemente modifiziert.

- Für den Aufbau der den Kern umhüllenden Oberflächenschicht kann ein Chromspinell der allgemeinen Formel $(\text{Me(II)O})[\text{Me(III)}]_2\text{O}_3$ angenommen werden. Diese Oberflächenschicht wird nun durch den Einbau von zwei- oder dreiwertigen Metallionen oder durch Kombination davon modifiziert. Wegen des hohen Oxidationsvermögens von Cr(VI)-Verbindungen sind bei den zweiwertigen Metallionen (X) solche bevorzugt, die unter den gewählten Bedingungen oxidationsstabil sind. Geeignet sind die zweiwertigen Erdalkalimetallionen Ca(II),

5 "Sr(II) und Ba(II) oder Pb(II) und zweiwertige Metallionen
 der Übergangsmetalle des Periodensystems der Elemente wie
 Zn(II), Cd(II), Co(II) und Ni(II). Von den genannten Me(II)-
 -Ionen wird insbesondere Zn bevorzugt. Zur Modifizierung
 10 der Oberflächenschicht können auch Kombinationen der ge-
 nannten Me(II)-Ionen verwendet werden. Der Zusatz zweiwer-
 tiger, oxidationsstabiler Kationen ist vorteilhaft, weil in
 deren Abwesenheit ein Defizit an Fe(II) in bezug auf die
 Chromitbildung entsteht. Aber auch der Einbau von Al(III)
 15 ionen hat sich als zweckmäßig herausgestellt. Im Hinblick
 auf die Kombination von zwei- und dreiwertigen Metallionen
 ist für den die Oberflächenschicht bildenden Chromit eine
 Zusammensetzung gemäß der Formel



zu erwarten.

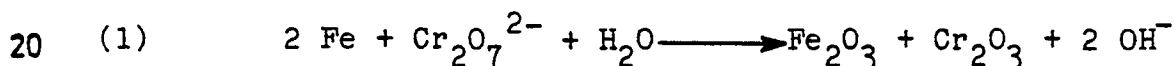
20 Die erfindungsgemäß in der Oberflächenschicht enthaltenen
 zwei- und/oder dreiwertigen Metallionen werden vorteilhaft-
 erweise in Form ihrer wäßrigen Lösungen verwendet. Zur
 Herstellung solcher Lösungen sind daher vor allem lösliche
 Salze anorganischer oder organischer Säuren, wie z.B. Sul-
 25 fate, Chloride, Acetate geeignet. Salze, die wie Nitrate
 gegenüber Eisen oxidierend wirken können, wurden nicht ver-
 wendet, da hierdurch oxidische Oberflächenschichten mit ab-
 weichenden Eigenschaften entstehen können. Gleichfalls soll-
 30 ten die Anionen der gewählten Salze unter den gewählten Be-
 dingungen nicht oder nur schwach reduzierend wirken, um
 während der Cr(VI)-Behandlung die Ausbeute in bezug auf
 Cr(VI) günstig zu gestalten.

35 Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, in die aus
 Eisen-, Chrom- und Sauerstoffionen bestehende Oberflächen-

schicht anstelle von zusätzlichen Metallionen Phosphationen (PO_4^{3-}) oder Phosphationen und weitere Metallionen oder Phosphationen und Kombinationen von Metallionen einzubauen. Die dadurch mögliche Bildung von schwerlöslichen Me(II)- und/oder Me(III)-Phosphaten wie beispielsweise $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$; CrPO_4 , FePO_4 oder AlPO_4 führt ebenfalls zu Oberflächenschichten mit günstigen Eigenschaften.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen ferromagnetischen Metallteilchen wird von der an sich bekannten Behandlung mit Chrom(VI)-Verbindungen ausgegangen. Während der Behandlung der Metallteilchen mit wäßrigen Lösungen von Cr(VI)-Verbindungen verschiebt sich der pH-Wert rasch in den alkalischen Bereich, wobei pH-Werte bis nahezu 13 erreicht werden können.

Die Gleichung (1) gibt eine Reaktionsmöglichkeit für die Freisetzung dieser OH^- -Ionen an.



Da üblicherweise von sauren Cr(VI)-Lösungen ausgegangen wird, empfiehlt sich zur Einstellung konstanter pH- und damit konstanter Oxidationsbedingungen die Zugabe von Säuren. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich der pH-Wert mit Hilfe der zur Ausbildung der Oberflächenschicht geeigneten Metallsalze regeln, sei es durch Hydrolyse sauer reagierender Metallsalze, wie des Zinkchlorids, oder durch die Ausfällung der freiwerdenden OH^- -Ionen als entsprechende Metallhydroxide. Auf diese Weise wird ein weitgehender Verbrauch des zugesetzten Oxidationsmittels und damit ein für die spätere Verwendung erforderliches Chrom(VI)-freies Produkt erreicht.

Als Chrom(VI)-Verbindungen sind Dichromate wie $K_2Cr_2O_7$ oder $Na_2Cr_2O_7$, Chromate wie Na_2CrO_4 oder K_2CrO_4 und Chrom(VI)-oxid (CrO_3) geeignet. Die wäßrigen Lösungen der genannten Cr(VI)-Verbindungen können bedarfsweise durch
5 Zugabe von Säuren, wie H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 auf saure pH-Werte eingestellt werden.

Der Anteil des in die Oberflächenschicht eingebauten Chroms läßt sich durch die Versuchsbedingungen, wie pH-Wert, Temperatur und die eingesetzte Cr(VI)-Menge variieren, wobei
10 größere Cr(VI)-Mengen erwartungsgemäß zu erhöhtem Chromeinbau führen.

Es hat sich als günstig erwiesen, zwischen 1 und 9 Gew.-% Chrom, bezogen auf die Gesamtmenge, auf den Metallteilchen abzuscheiden. Je nach der einzubauenden Chrommenge können dabei Cr(VI)-Lösungen verwendet werden, die zwischen 10 und 230 g an Cr(VI) je 1 kg eingesetztes Metallpigment enthalten. Bevorzugt sind jedoch Lösungen, die zwischen 25
20 und 80 g an Cr(VI) je 1 kg Metallpigment enthalten.

Die Behandlung der Metallteilchen mit Cr(VI)-Verbindungen erfolgt unter Rühren in wäßrigen Suspensionen, wobei sich Verdünnungen (Gewichtsverhältnisse Pigment : Lösung) von
25 1 : 5 bis etwa 1 : 20 als zweckmäßig erwiesen haben. Beträgt die Verdünnung 1 : 10, so soll der gegebenenfalls durch Säurezugabe eingestellte pH-Wert nicht unter 2,3 liegen. Für andere Verdünnungen kann dieser Mindest-pH-Wert durch Versuche leicht ermittelt werden.

30 Um den Beizangriff von Säuren auf das Metallpigment in saurer Lösung bzw. in saurer Suspension zurückzudrängen, lassen sich vorteilhafterweise zu solchen Behandlungslösungen oder Suspensionen Inhibitoren gemäß dem Stand der
35 Technik bei der Metallbeizung einsetzen. Durch den Zusatz

von Inhibitoren, die adsorptiv am Metall haften, wird der unmittelbare Säureangriff auf die Metalloberfläche und damit die Auflösung von Metall durch Protonen zurückgedrängt. Der Aufbau der erfindungsgemäßen Oberflächenschicht wird dadurch nicht beeinträchtigt. Einige solcher Inhibitoren und ihre Anwendung bei der Beizbehandlung sind z.B. in Z. Metallkunde 69, Seiten 1 bis 7 (1978) angegeben. Als Inhibitoren eignen sich danach z.B. Diphenylthioharnstoff, Propargylalkohol oder 1.4-Butindiol.

10

Die Behandlungstemperaturen sollen zwischen 15 und etwa 75°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur und 70°C liegen. Die Behandlungsdauer beträgt etwa 2 bis 30 Minuten.

15

Auf der Basis dieser Herstellung Chromit-haltiger Oberflächenschichten auf den ferromagnetischen Metallteilchen werden auch die Oberflächenschichten der erfindungsgemäßen Metallteilchen erhalten. Hierzu haben sich die im folgenden geschilderten Verfahrensführungen als besonders vorteilhaft herausgestellt.

20

Nach beendeter Behandlung der Metallteilchen mit Cr(VI)-Verbindungen werden den alkalisch reagierenden Suspensionen wäßrige Lösungen der zwei- und/oder dreiwertigen Metallionen hinzugefügt. Hierdurch lassen sich die entsprechenden Metallhydroxide ausfällen und auf die Pigmentoberfläche aufbringen. Durch die Fällung der Hydroxide wird vorteilhafterweise der pH-Wert der Suspension abgesenkt. Dies erleichtert die spätere Filtration und das Auswaschen der behandelten Pigmente. Bei welchem pH-Wert die Zugabe der Metallionen beendet wird, hängt von der einzubauenden Menge an Metallionen und von den Löslichkeiten der gebildeten Hydroxide ab. So liegt beispielsweise das Löslichkeitsminimum des $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in der Nähe von pH 11 und des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in der Nähe von 9,5. Sofern die Löslichkeiten der gebil-

35

deten Metallhydroxide hinreichend klein, z.B. kleiner als etwa 0,5 g Metallion/l sind, läßt sich die Zugabe der Metallionen zur Hydroxidfällung bis in den schwach sauren Bereich hinein fortsetzen. Gegebenenfalls kann zur Ausfällung von größeren Mengen an Hydroxiden nach beendeter Cr(VI)-Behandlung durch Zugabe von Basen der bereits vorhandene alkalische pH-Wert noch erhöht werden.

Nach der Bildung dieser Auffällungen auf die Chrom(VI)-behandelten Metallteilchen wird das resultierende Produkt durch Filtration von der Flüssigkeit abgetrennt und gegebenenfalls gewaschen. Dies kann mit Wasser, mit Mischungen von Wasser mit wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln oder mit den genannten organischen Lösungsmitteln selbst erfolgen. Den Waschflüssigkeiten können dabei gegebenenfalls Reduktionsmittel hinzugefügt werden, die von Cr(VI)-Verbindungen unter den gewählten Arbeitsbedingungen oxidiert werden. Dadurch wird im Filterkuchen vorhandenes, nicht ausreichend gewaschenes Chrom(VI) zu Cr(III) reduziert. Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Fe(II)-Ionen, Sulfite (SO_3^{2-} , HSO_3^-), Hydrazin oder dessen Salze, Hydroxylamin, Formaldehyd oder leicht oxidierbare organische Verbindungen wie z.B. Ascorbinsäure. Dabei werden wäßrige Waschlösungen von solchen Reduktionsmitteln bevorzugt, deren Oxidationsprodukte gasförmig, leicht löslich, leicht auswaschbar oder bereits in der Oberflächenschicht des Metallteilchens vorhanden sind.

Daran anschließend wird das resultierende Produkt getrocknet und zur Ausbildung der Oberflächenschicht die erfindungsgemäßen Metallteilchen getempert. Die Trocknung erfolgt im Vakuum oder bei Normaldruck. Je nach gewählter Trocknungsmethode haben sich Temperaturen von 80 bis 320°C und Zeiträume von 0,5 bis 8 Stunden als geeignet erwiesen. In diesen Zeiträumen erfolgt in der Regel Trocknung und Tempern zugleich in einem Verfahrensschritt. Selbstver-

ständig sind Trocknung und Tempern auch in zwei getrennten Verfahrensschritten durchführbar. Obwohl bei niedrigen Behandlungstemperaturen geringe Sauerstoffmengen in der umgebenden Gasatmosphäre nur wenig stören, wird der Trocknungsprozeß und der Temperprozeß bevorzugt unter Inertgasen wie z.B. Stickstoff oder Edelgasen durchgeführt. Gleichfalls bevorzugt ist die Trocknung und Temperung bei Normaldruck. Die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen etwa 80 und 320°C ergibt an Luft bei Raumtemperatur nicht selbstentzündliche Materialien.

Die Behandlung der zu verbessernden Metallteilchen zur Herstellung der erfindungsgemäß mit einer Oberflächenschicht versehenen Teilchen ist auch derart durchzuführen, daß der pH-Wert bereits während der Cr(VI)-Behandlung durch die Zugabe von zwei- und/oder dreiwertigen Metallionen und die daraus resultierende Hydroxidfällung auf den gewünschten Wert geregelt wird. Der für die jeweiligen zugesetzten Metallionen günstige pH-Wert läßt sich aus den Löslichkeiten der entsprechenden Hydroxide ableiten. Vorteilhaft ist die von Verwendung von Metallsalzen, die wie z.B. ZnCl_2 , infolge von Hydrolyse sauer reagieren.

Sollen die erfindungsgemäßen Metallteilchen Oberflächenschichten mit Me(II)-Ionen, die wie Ca, Sr, Ba, Cd, Zn oder Pb schwerlösliche Chromate Me(II)CrO_4 bilden, aufweisen, dann hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die entsprechenden Metallverbindungen nach beendeter Chrom(VI)-Behandlung der Metallteilchen im alkalischen Bereich hinzuzufügen. Dabei ist es vorteilhaft den gegebenenfalls mit Wasser vorgewaschenen Filterkuchen nach der Chrom(VI)-Behandlung erneut in Wasser aufzuschlämmen und der Suspension dann unter Rühren die vorgesehene Menge an Me(II)-Ionen zuzugeben.

Wird für die Ausbildung der Oberflächenschicht der erfindungsgemäßen Metallteilchen aus der Gruppe der modifizierenden Elemente Phosphor in Form von Phosphat ausgewählt, so hat es sich bei der Ausarbeitung des erfindungsgemäßen Verfahrens als vorteilhaft erwiesen, entweder bei der Chrom(VI)-Behandlung der Metallteilchen den pH-Wert bereits durch die Zugabe von Phosphorsäure zu regeln oder aber das Phosphation in Form primärer, sekundärer oder tertiärer Phosphate bereits der wäßrigen Lösung der Chrom(VI)-Verbindung zuzusetzen. Sollen neben dem Phosphation auch ein oder mehrere der vorgenannten Elemente zum Einbau in die Oberflächenschicht der erfindungsgemäßen Metallteilchen vorgesehen sein, so geschieht dies zweckmäßig durch Kombination der vorgenannten Arbeitsweisen.

15

Die nach diesem Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Metallteilchen sind dann besonders vorteilhaft zur Lösung der gestellten Aufgabe geeignet, wenn sie eine Oberflächenschicht aufweisen, die neben Eisen, Sauerstoff und 1 bis 9 Gew.-% Chrom, bezogen auf die Gesamtmenge des Metallteilchens, zusätzlich noch mindestens eines der folgend genannten Elemente in der angegebenen Menge enthält:

25	Zink:	0,4 bis 5 Gew.-%
	Phosphor (in Form von Phosphat):	0,35 bis 1,2 Gew.-% (d.h. 1,0 bis 3,4 % PO_4^{3-})
	Aluminium:	0,4 bis 3 Gew.-%
	Calcium:	0,3 bis 3 Gew.-%
	Strontium:	0,4 bis 4 Gew.-%
30	Barium:	0,5 bis 8 Gew.-%
	Cadmium:	0,4 bis 8 Gew.-%
	Blei:	0,5 bis 8 Gew.-%
	Kobalt:	0,4 bis 4 Gew.-%
	Nickel:	0,4 bis 4 Gew.-%.

35

5 Diese erfindungsgemäßen Metallteilchen besitzen neben einer erhöhten Stabilität bessere magnetische Eigenschaften. Sie eignen sich damit in hervorragender Weise für die Verwendung zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern, da sie sich gerade wegen ihrer höheren Stabilität leichter in die die Magnetschicht bildenden Bindemittelsysteme einarbeiten lassen und auch wichtige mechanische Eigenschaften dieser magnetischen Aufzeichnungsträger verbessert werden.

10

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Metallteilchen werden anhand der Beispiele gegenüber den Vergleichsversuchen nach dem Stand der Technik aufgezeigt.

15 Die magnetischen Werte der Metallpulver wurden mit einem Schwingmagnetometer bei einem magnetischen Feld von 160 kA/m gemessen. Die Werte der Koerzitivstärke, 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_S/ρ sind jeweils in nTm^3/g angegeben.

20

Beispiel 1

25 Je 100 g eines pyrophoren Metallpigments (magnetische Eigenschaften siehe Tabelle 1) hergestellt durch Reduktion von nadelförmigem Goethit mit einer Teilchenlänge von $0,51 \mu\text{m}$ und einem Längen/Dickenverhältnis von 28,3 mit Wasserstoff in einem Wirbelofen bei 350°C , werden in 1000 ml Wasser bei 30°C suspendiert. Diese Suspensionen werden dann unter Rühren mit 1,2 g (Versuch 1A), 2,5 g (Versuch 1B) sowie mit 7,5 g (Versuch 1C) Chrom(VI)Ionen in Form einer wässrigen Kaliumdichromat-Lösung versetzt. Nach 5 Minuten werden den Ansätzen eine Lösung von 5,4 g (Versuch 1A), 11 g (Versuch 1B) sowie 21,2 g (Versuch 1C) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 100 ml Wasser zugege-

35

ben und nach weiteren 5 Minuten der Feststoffanteil ab-
filtriert. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das noch
wasserfeuchte Produkt unter Stickstoff im Drehrohr bei
150°C 3 Stunden lang getempert. pH-Wert, Analysener-
5 gebnisse und magnetische Eigenschaften der Metallteil-
chen sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsversuch 1

10 Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren, jedoch
ohne Zugabe der Zinksulfatlösung. Die Ergebnisse sind
in Tabelle 1 angegeben.

15

20

25

30

35

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle 1

	pH	Cr Gew. %	Zn Gew. %	H _C	M _R /g	M _S /g	M _r /M _s
Beispiel 1 A	8,4	1,2	1,2	71,9	72	124	0,58
Beispiel 1 B	8,2	2,2	2,1	73,3	67	114	0,59
Beispiel 1 C	9,2	5,6	3,8	73,7	64	102	0,63
Vergl. Vers. 1 A	10,0	1,1	-	70,4	64	114	0,56
Vergl. Vers. 1 B	11,2	2,2	-	68,8	64	115	0,56
Vergl. Vers. 1 C	11,6	5,4	-	69,6	57	104	0,55
pyrophore Metall- teilchen	-	-	-	70,7	94	154	0,61

Beispiel 2

100 g eines pyrophoren Metallpigments, hergestellt durch
Reduktion von nadelförmigem Goethit mit einer Teilchen-
5 länge von 0,51 μ m und einem Längen/Dickenverhältnis von
28,3 mit Wasserstoff in einem Wirbelofen bei 350°C, wer-
den in 1000 ml Wasser bei 30°C suspendiert. Diese Sus-
pension wird dann unter Rühren 7,5 g Chrom(VI)Ionen in
Form einer wäßrigen Kaliumdichromat-Lösung versetzt. Nach
10 10 Minuten Rühren beträgt der pH-Wert der Suspension 11,3.
Nun werden 19,8 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 75 ml Wasser zur
Einstellung eines pH von 7 und zur Ausfällung von Hydro-
xid hinzugefügt und noch weitere 3 Minuten gerührt. Die
Aufarbeitung des Endprodukts erfolgt wie in Beispiel 1
15 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 2 beschrieben verfahren, jedoch
20 werden anstelle der Zinksulfatlösung 15,1 g
 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 80 ml Wasser zugegeben. Die
Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 4

25 Es wird wie in Beispiel 2 beschrieben verfahren, jedoch
werden anstelle der Zinksulfatlösung 32,4 g des Zink-
dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure ge-
löst in 80 ml Wasser zugegeben. Die Ergebnisse sind
30 in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 5

31,5 g Kaliumdichromat werden in 1500 ml Wasser gelöst
35 und unter Zugabe von Schwefelsäure ein pH-Wert von 2,5

eingestellt. Nun werden unter Rühren 150 g Metallteilchen, wie in Beispiel 1 hergestellt, in die Lösung eingebracht. Nach 10 Minuten weiterem Rühren beträgt der pH-Wert 11,4. Daraufhin werden 29,7 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 100 ml Wasser innerhalb von 3 Minuten hinzugefügt. Die Aufarbeitung des Endprodukts erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

10 Beispiel 6

31,5 g Kaliumdichromat werden in 1500 ml Wasser gelöst und unter Zugabe von Schwefelsäure ein pH-Wert von 2,5 eingestellt. Nun werden unter Rühren 150 g Metallteilchen, wie in Beispiel 1 hergestellt, in die Lösung eingebracht. Unmittelbar nach Anstieg des pH-Wertes von 2,5 auf 7 wird mit der Zugabe der Zinksulfatlösung begonnen und dadurch der pH-Wert konstant gehalten. Nach Zugabe von insgesamt 38,6 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 130 ml Wasser wird die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung des Endprodukts erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsversuch 2

25

Es wird wie in Beispiel 1C beschrieben verfahren, jedoch ohne Zugabe einer Zinksulfatlösung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

30

35

Tabella 2

	Cr Gew. %	Zn Gew. %	H _C	M _{R/g}	M _{s/g}	M _{r/M_S}
Beispiel 2	5,4	3,9	70,1	105	59	0,56
Beispiel 3	5,6	3,7	69,7	104	59	0,57
Beispiel 4	5,4	0,4	65,6	110	60	0,55
Beispiel 5	5,5	3,5	73,3	107	63	0,59
Beispiel 6	5,6	3,8	72,5	105	62	0,59
Vergl. Vers. 2	5,2	-	66,0	106	58	0,55

Beispiel 7

Es wird wie in Beispiel 2 beschrieben verfahren, jedoch werden anstelle der Zinksulfatlösung die in Tabelle 3
5 angegebenen Salze des Calciums, Strontiums, Bariums, Cadmiums und Nickels in den angegebenen Mengen jeweils in 100 ml Wasser gelöst der Suspension zugeführt.

Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.
10 Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 3 aufgeführt.

Vergleichsversuch 3

15 Es wie wie in Beispiel 7 beschrieben verfahren, jedoch ohne Zugabe einer weiteren Salzlösung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

20

25

30

35

5

10

15

20

25

30

35

r Tabelle 3

Modifizierung Me(II)-Salz	Cr	Me(II) Gew.-%	H _c	M _{s/g}	M _{R/S}
Beispiel 7					
14,7 g CaCl ₂ ·2H ₂ O	5,7	2,4	72,6	110	66
26,6 g SrCl ₂ ·6H ₂ O	5,0	3,4	73,2	109	64
24,4 g BaCl ₂ ·2H ₂ O	5,3	8,0	72,9	107	63
20,1 g CdCl ₂ ·H ₂ O	5,2	7,9	73,4	103	62
23,8 g NiCl ₂ ·6H ₂ O	5,2	3,7	67,6	101	57
-	5,0	-	63,7	105	55
Vergl. Vers. 3					

Beispiel 8

- Ein wie gemäß Beispiel 1 hergestelltes, pyrophores Eisenpigment wird wie unter Beispiel 1 beschrieben behandelt.
- 5 Jedoch wird die Vorlage aus $K_2Cr_2O_7$ und Wasser mit verdünnter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2,3 eingestellt. Die Temperatur der Vorlage betrug $22^{\circ}C$. Unter Rühren werden 150 g Metallpigment in die Vorlage aus 2250 ml Wasser und der Cr(VI)-Verbindung eingebracht.
- 10 Danach wird der pH-Wert durch Zugabe von NaOH auf 12 eingestellt und anschließend eine Lösung von 150 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ und 60 g $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ in 200 ml Wasser zugesetzt.
- 15 Durch Zugabe der wäßrigen Lösung der Dotierungsstoffe wird unter Absenken des pH-Wertes auf 7 die entsprechenden Metallhydroxide ausgefällt und auf der Pigmentoberfläche abgeschieden. Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben filtriert, gewaschen und danach die Trocknung
- 20 und Temperung bei $150^{\circ}C$ in 8 Stunden unter Inertgas im Drehrohrföfen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 9

- 25 Es wird wie in Beispiel 8 beschrieben verfahren, jedoch wird anstelle der Aluminium-/Zink-Sulfatlösung eine Lösung von 25 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ gelöst in 200 ml Wasser verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

30

Vergleichsversuch 4

- Es wird wie in Beispiel 8 beschrieben verfahren, jedoch wird die Behandlung der Metallteilchen 10 Minuten nach
- 35

Zugabe der Chrom(VI)-Verbindung beendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4

	Cr Gew. %	Me Gew. %	H _C	M _{S/g}	M _{R/g}
Beispiel 8	5,5	Zn:0,89 Al:0,95	65,5	94	52
Beispiel 9	5,5	Co:3,2	64,4	93	52
Vergl.Vers. 4	4,7	-	59,2	97	52

Beispiel 10

Die Vorlage aus 31,5 g $K_2Cr_2O_7$ und 2250 ml Wasser mit einem pH von 3,8 wird mit Phosphorsäure (H_3PO_4) auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt. Dann werden 150 g eines gemäß Beispiel 1 hergestellten pyrophoren Metallpigmentes mit den in Tabelle 5 angegebenen magnetischen Eigenschaften unter Rühren in die Vorlage eingebracht. Nach 10 Minuten wird das Rühren beendet, filtriert und der Filterkuchen wie in Beispiel 1 beschrieben gewaschen, getrocknet und getempert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Beispiel 11

Es wird wie in Beispiel 10 beschrieben verfahren, jedoch wird in der Lösung aus Kaliumdichromat und Phosphorsäure in Wasser noch 5 g 2-Butindiol als Beizinhibitor gelöst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Beispiel 12

Es wird wie in Beispiel 11 beschrieben verfahren, jedoch wird als Beizinhibitor Propargylalkohol ebenfalls in
 5 einer Menge von 5 g zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Beispiel 13

10 31,5 g $K_2Cr_2O_7$ werden in 2250 ml H_2O gelöst und der pH durch Zugabe von H_2SO_4 auf 2,5 gestellt. Dann werden unter Rühren 150 g pyrophores Metallpigment gemäß Bei-
 15 spiel 10 hinzugefügt und der pH-Wert der Suspension durch Zugabe von verdünnter Phosphorsäure 10 Minuten lang auf 7 gehalten. Die anschließende Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte gemäß Beispiel 1. Die Ergebnisse sind in Ta-
 belle 5 angegeben.

Tabelle 5

20

	Cr Gew. %	PO_4^{3-}	H_C	$M_{S/\xi}$	$M_{R/\xi}$
Beispiel 10	5,2	1,3	71,2	102	58
Beispiel 11	5,1	1,3	70,6	100	56
25 Beispiel 12	5,0	1,3	70,7	106	61
Beispiel 13	5,6	3,0	74,3	104	61
pyrophores Metallpigment	-	-	70,8	152	94

30 Beispiel 14

2250 ml H_2O werden mit H_3PO_4 auf einen pH-Wert von 2,3 eingestellt. Dann werden unter Rühren 150 g eines
 35 pyrophoren, gemäß Beispiel 1 hergestellten Metallpigments mit dem in Tabelle 6 angegebenen magnetischen

- Eigenschaften hinzugefügt. Zwei Minuten danach wird eine Lösung bestehend aus 31,5 g $K_2Cr_2O_7$, 300 ml Wasser und H_3PO_4 , die eine pH von 2,3 aufweist, hinzugefügt und dann noch 8 Minuten weitergerührt. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte gemäß Beispiel 1. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Beispiel 15

- Es wird verfahren, wie in Beispiel 14 beschrieben, jedoch 3 Minuten nach dem Hinzufügen der phosphorsauren $K_2Cr_2O_7$ -Lösung der pH mit einer wäßrigen Lösung von NaOH auf 12,0 eingestellt. Anschließend wird eine Lösung von 37,5 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in 125 ml Wasser zugetropft und dadurch ein pH von 7,0 erreicht. Nach 5 Minuten wird wie beschrieben aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Beispiel 16

- Zu einer Vorlage aus 31,5 g $K_2Cr_2O_7$, 5 g Propargylalkohol, H_2SO_4 und 2250 ml Wasser, die einen pH-Wert von 2,3 aufweist, werden 150 g pyrophores Metallpigment gemäß Beispiel 14 unter Rühren hinzugefügt. Nach 4 Minuten wird der inzwischen auf 10 angestiegene pH durch Zutropfen einer Lösung aus 31,5 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 50 ml H_2O und 50 ml verdünnter Phosphorsäure auf 7 eingestellt und dieser pH unter weiterem Eintropfen noch 5 Minuten gehalten. Dann wird der Ansatz aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

30

35

Tabelle 6

	Cr	PO_4^{3-} Gew.-%	Zn	H_c	$M_{s/\xi}$	$M_{R/\xi}$
5 pyrophores Metallpigment	-	-	-	64,3	140	83
Beispiel 14	4,0	1,8	-	63,1	105	59
Beispiel 15	4,1	2,3	3,7	65,0	103	60
Beispiel 16	4,0	2,1	0,68	64,5	105	60

10

Vergleichsbeispiel 5

In einem Becherglas werden 11,1 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gelöst in 2250 ml Wasser, bei 23°C vorgelegt. Durch Zugabe von Schwefelsäure wird ein pH-Wert von 4,0 eingestellt und unter Rühren 150 g eines gemäß Beispiel 1 hergestellten pyrophoren Metallpigments mit dem in Tabelle 7 angegebenen magnetischen Eigenschaften in die Vorlage eingebracht. Nach 10 Minuten wird das Rühren beendet, filtriert und der Filterkuchen wie in Beispiel 1 beschrieben gewaschen, getrocknet und getempert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

25

	Cr Gew.-%	H_c	$M_{s/\xi}$	$M_{R/\xi}$
Vergl.Vers. 5	3,6	64,2	107	60
30 pyrophores Metallpigment	-	67,8	133	81

35

Beispiel 17

In den 1,8 l fassenden Mahltopf einer Laborrührwerkskugelmühle werden 1800 g Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 4 mm, 100 Teile der in Tabelle 8 angegebenen Metallteilchen, -3 Teile Lecithin, 3 Teile eines Esters aus C₁₆ bis C₁₈ Fettsäuren und eines Glykols, 110 Teile eines Lösungsmittelgemisches aus gleichen Teilen THF und Dioxan und 127 Teile eines 13,5 %igen Lackes, hergestellt durch Lösen von 13,75 Teilen eines elastomeren Polyesterurethans aus Adipinsäure, 1,4 Butandiol und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 3,4 Teile eines Polyphenoxyharzes mit einem Molekulargewicht von 30 000 in 109,85 Teilen einer Mischung aus gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Dioxan, gebracht und anschließend 14 Stunden bei 1500 U/min feingemahlen. Nach beendeter Dispergierung werden der Dispersion 6,3 Teile einer 75 %igen Lösung eines Triisocyanats, gefertigt aus 3 Molen Toluylendiisocyanat und 1 Mol 1,1,1-Trimethylolpropan in Äthylacetat, hinzugefügt und weitere 15 min gerührt. Nach dem Filtrieren der Dispersion wird diese schichtförmig auf eine 12,um dicke Polyäthylenterephthalatfolie unter gleichzeitiger Ausrichtung der Magnetpartikel mittels eines Permanentmagneten aufgetragen. Nach dem Trocknen wird die Magnetschicht durch Einwirkung warmer Stahlwalzen verdichtet und geglättet. Die resultierende Magnetschicht hat eine Schichtdicke von 4,um. Die so hergestellten Magnetfolien werden in 3,81 mm breite Magnetbänder geschnitten und anschließend getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 angegeben.

Reibungskoeffizient

Der Reibungskoeffizient des Magnetbandes wird vor (v. Dl.) und nach Dauerlauf (n. Dl.) gemessen.

Dauerlauf

5 Eine Bandschleife von 95 cm Länge wird mit einer Geschwindigkeit von 4 m/sec 1 Stunde über eine Anordnung von Magnetköpfen gezogen. Beurteilt wird der Gewichtsverlust des Bandes in Milligramm (Abrieb). Der Dauerlauf stellt ein Maß für die Schmierneigung (Kopfablagerungen) und für die Verschleißfestigkeit (Gewichtsverlust) dar.

10

15

20

25

30

35

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle 8

Beispiel	eingesetzte Metallteilchen	H_c	M_R		v. DL	n. DL	Abrieb [mg]
			längs	quer			
17/1	Ausgangsmaterial von Bsp. 1	70,7	2,0		0,44	nicht meßbar	14,7
17/2	Bsp. 2	75,1	1,9		0,34	0,35	2,7
17/3	Bsp. 9	79,9	2,0		0,33	0,43	0,9
17/4	Bsp. 13	80,1	2,5		0,34	0,40	1,6
17/5	Bsp. 15	77,1	2,0		0,31	0,40	1,6
17/6	Vergl. 5	77,0	2,0		0,41	0,43	6,3

Patentansprüche

1. Ferromagnetische, im wesentlichen aus Eisen bestehende Metallteilchen aus einem mindestens 85 Gew.-% an metallischem Eisen aufweisenden Kern und eine diesen Kern umhüllende Eisen- und Chromoxid-Oberflächenschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteilchen in der Oberflächenschicht neben Eisen, Sauerstoff und 1 bis 9 Gew.-% Chrom, bezogen auf die Gesamtmenge des Metallteilchens noch zusätzlich mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe von Zink, Phosphor in Form von Phosphat, Aluminium, Calcium, Strontium, Barium, Cadmium, Blei, Kobalt und Nickel in einer Gesamtmenge von nicht mehr als 9,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Metallteilchens, enthalten.

2. Ferromagnetische, im wesentlichen aus Eisen bestehende Metallteilchen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenschicht neben Eisen, Sauerstoff und 1 bis 9 Gew.-% Chrom, bezogen auf die Gesamtmenge des Metallteilchens, zusätzlich noch mindestens eines der folgend genannten Elemente in der angegebenen Menge enthält:

Zink:	0,4 bis 5 Gew.-%
Phosphor	0,35 bis 1,2 Gew.-%
(in Form von Phosphat) (d.h. 1,0 bis 3,4 % PO_4^{3-})	
Aluminium:	0,4 bis 3 Gew.-%
Calcium	0,3 bis 3 Gew.-%
Strontium:	0,4 bis 4 Gew.-%
Barium:	0,5 bis 8 Gew.-%
Cadmium:	0,4 bis 8 Gew.-%
Blei:	0,5 bis 8 Gew.-%

Kobalt: 0,4 bis 4 Gew.-%
Nickel: 0,4 bis 4 Gew.-%

3. Verfahren zur Herstellung der ferromagnetischen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden Metallteilchen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß während der Bildung der chromhaltigen Oberflächenschicht durch Behandlung der Metallteilchen mit einer Lösung von Cr(VI)-Verbindungen mindestens die Metallionen eines Elementes aus der Gruppe von Zink, Aluminium, Calcium, Strontium, Barium, Cadmium, Blei, Kobalt und Nickel oder Phosphationen oder mindestens eines dieser Metallionen und Phosphationen der Lösung zugesetzt und auf die Metallteilchen aufgefällt werden und das resultierende Material anschließend bei Temperaturen zwischen 80 und 320°C während 0,5 bis 8 Stunden getempert wird.
4. Verfahren zur Herstellung der ferromagnetischen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden Metallteilchen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Bildung der chromhaltigen Oberflächenschicht durch Behandlung der Metallteilchen mit einer Lösung von Chrom(VI)-Verbindungen auf der Oberfläche der resultierenden Teilchen mindestens die Metallionen eines Elementes aus der Gruppe von Zink, Aluminium, Calcium, Strontium, Barium, Cadmium, Blei, Kobalt und Nickel oder Phosphation oder mindestens eines dieser Metallionen und Phosphationen niedergeschlagen wird und das Material anschließend bei Temperaturen zwischen 80 und 320°C während 0,5 bis 8 Stunden getempert wird.

5. Verwendung der ferromagnetischen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden Metallteilchen gemäß den Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.

5

10

15

20

25

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - A1 - 2 600 958 (GRAHAM MAGNETICS) * Ansprüche 1, 3; Seiten 3 bis 6; Seite 15, Beispiel 9; Fig. 1 * -- Patents Abstracts of Japan Band 3, Nr. 121, 11. Oktober 1979 Seite 26E143 & JP - A - 54 - 98203 --	1,5 1	G 11 B 5/70 H 01 F 1/06 B 22 F 9/24
D	DE - A1 - 2 646 348 (BASF) * Ansprüche 1, 3 * --	1,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
D	US - A - 3 837 912 (MINNESOTA MINING) * Zusammenfassung * & DE - B2 - 2 326 261 --	1,5	B 22 F 9/00 G 11 B 5/00 H 01 F 1/06
D	DE - A1 - 2 743 298 (BASF) * Ansprüche 1, 2 * --	1	
A	DE - A1 - 2 738 421 (VICTOR CO. OF JAPAN) * Seite 8, Absätze 1, 2 * ----		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 07-10-1981	Prüfer LEITHÄUSER