

⑬



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 063 730**  
**A2**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 82103010.3

⑸ Int. Cl.<sup>3</sup>: H 01 F 1/06, B 22 F 1/00

⑱ Anmeldetag: 08.04.82

⑳ Priorität: 25.04.81 DE 3116489

⑺ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.11.82  
Patentblatt 82/44

㉒ Erfinder: Jakusch, Helmut, Dr., Lorsche Ring 6C,  
D-6710 Frankenthal (DE)  
Erfinder: Loeser, Werner, Dr., Klagenfurter Strasse 16,  
D-6700 Ludwigshafen (DE)  
Erfinder: Koester, Eberhard, Dr.,  
Max-Slevogt-Strasse 23, D-6710 Frankenthal (DE)  
Erfinder: Rudolf, Peter, Dr., Wiesenstrasse 1,  
D-6701 Neuhausen (DE)  
Erfinder: Senkpiel, Werner, Dr., Goethestrasse 26,  
D-6941 Laudenbach (DE)  
Erfinder: Steck, Werner, Dr., Auerstrasse 4,  
D-6700 Ludwigshafen (DE)

㉔ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB NL

㉕ Verfahren zur Stabilisierung pyrophorer, im wesentlichen aus Eisen bestehender ferromagnetischer nadelförmiger Metallteilchen.

㉖ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von pyrophoren, im wesentlichen aus Eisen bestehenden nadelförmigen Metallteilchen durch Reaktion mit sauerstoffhaltigen Gasen in zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe bei einer Temperatur zwischen 25 und 45°C bis zu 1/4 der im Endzustand vorliegenden Passivierungsschicht und in einer daran anschließenden zweiten Stufe bei einer Temperatur zwischen 50 und 70°C der restliche Teil der Passivierungsschicht gebildet wird.

EP 0 063 730 A2

Verfahren zur Stabilisierung pyrophorer, im wesentlichen aus Eisen bestehender ferromagnetischer nadelförmiger Metallteilchen

---

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von pyrophoren, im wesentlichen aus Eisen bestehenden nadelförmigen Metallteilchen durch Reaktion mit sauerstoffhaltigen Gasen bei erhöhter Temperatur.
- 10 Die Verwendung von nadelförmigen ferromagnetischen Metallteilchen mit Einbereichsverhalten als magnetisierbares Material für die Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern ist bekannt. Die mit solchen Materialien erreichbaren hohen Koerzitivfeldstärken und hohen Werte für die
- 15 remanente Magnetisierung waren schon frühzeitig der Anlaß dafür, nach Wegen zu suchen, diese Stoffe auf einfache Weise herzustellen. Ein Nachteil dieser in ihren magnetischen Eigenschaften hervorragenden Materialien liegt in ihrem pyrophoren Charakter. Als Ursache für das pyrophore
- 20 Verhalten wird einerseits die überaus große Feinkörnigkeit der Metallpulver mit Teilchengrößen von 50 bis 2.000 Å und die sich daraus ergebende große freie Oberfläche angesehen. Andererseits werden auch Gitterstörungen als Ursache diskutiert (vgl. Hollemann-Wiberg, Lehrbuch
- 25 der anorganischen Chemie, 1964, Seite 398). Es ist zwar möglich, den pyrophoren Charakter der Metallpulver durch Wärmebehandlung zu beseitigen. Bei der Wärmebehandlung tritt aber bei diesen feinteiligen Metallpulvern, besonders bei solchen aus nadelförmigen Teilchen, durch Versinterungsprozesse eine beträchtliche Erhöhung der Teilchen-
- 30 dicke bzw. der Verlust der Nadelform ein. Da jedoch die Koerzitivfeldstärke bei ferromagnetischen Metallpulvern an die Nadelform gebunden ist und ein Maximum bei Teilchendicken zwischen 100 und 500 Å erreicht, muß zum Erzielen
- 35 Sob/P

guter magnetischer Eigenschaften die Teilchengröße in diesem Bereich erhalten bleiben, so daß eine reine Wärmebehandlung zur Beseitigung des pyrophoren Charakters von Metallpulver ungeeignet ist.

5

Es ist nun bekannt, pyrophore Metallpulver in der Weise zu stabilisieren, daß man die Metallteilchen durch kontrollierte Oxidation mit einer Oxidschicht umhüllt. Dies kann bei einer Temperatur zwischen 20 und 50°C durch Überleiten von Inertgas geschehen, das zunächst wenig Sauerstoff enthält und dessen Sauerstoff-Konzentration im Laufe der Reaktion langsam gesteigert wird (DE-OS 20 28 536). In ähnlicher Weise wird auch gemäß den in den DE-OSen 22 12 934 und 23 61 539 offenbarten Verfahren vorgegangen. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß wegen der hohen Reaktionsenthalpie bei der Bildung der Eisenoxidhülle einerseits die Reaktionstemperatur möglichst tief und andererseits auch der Sauerstoffgehalt des Gases sehr niedrig sein muß, damit durch entsprechende Wärmetransportvorgänge, beispielsweise durch den Gasstrom im Reaktionsraum, die entstehende Reaktionswärme abgeführt werden kann. Dadurch sind entsprechend vorgenommene Stabilisierungsprozesse meist sehr zeitaufwendig. Auch sind die oxidischen Schutzschichten u.U. nicht einheitlich genug, so daß bei der späteren Verarbeitung dieser Metallpulver zu Magnetschichten für magnetische Aufzeichnungsträger beim mechanischen Beanspruchen der Teilchen während des Dispergierens in einem organischen Bindemittel nicht stabilisierte Oberflächenbereiche entstehen. Zwar lassen sich bei höheren Temperaturen knapp unterhalb der Selbstentzündlichkeitstemperatur kürzere Stabilisierungszeiten erreichen, jedoch ist dann die Kontrolle des Reaktionsablaufs äußerst kritisch und die Ergebnisse sind nur schwer reproduzierbar. Auch das in der DE-OS 25 24 520 offenbarte Verfahren, bei dem unter Einhaltung einer durch den Gasstrom geregelten,

35

bei 40°C liegenden Reaktionstemperatur zur Verkürzung der Reaktionszeit die Reaktion mit dem sauerstoffhaltigen Gas unter erhöhtem Druck durchgeführt wird, kann nicht voll befriedigen, da es bei dem erreichbaren Ergebnis zu aufwendig ist.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Stabilisierung pyrophorer, im wesentlichen aus Eisen bestehender nadelförmiger ferromagnetischer Metallteilchen bereitzustellen, das unter Vermeidung der vorgenannten Nachteile stabilisierte Metallteilchen liefert, welche insbesondere bei ihrer Verwendung als magnetische Materialien für magnetische Aufzeichnungsträger durch eine verbesserte Einarbeitbarkeit in das schichtbildende organische Bindemittel, eine erhöhte Koerzitivfeldstärke und eine höhere remanente Magnetisierung ergeben.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich die pyrophoren im wesentlichen aus Eisen bestehenden nadelförmigen ferromagnetischen Teilchen durch Reaktion mit sauerstoffhaltigen Gasen aufgabengemäß stabilisieren lassen, wenn in einer ersten Stufe bei einer Temperatur zwischen 25 und 45°C bis zu 1/3 der im Endzustand vorliegenden Passivierungsschicht gebildet und daran anschließend in einer zweiten Stufe bei einer Temperatur zwischen 50 und 70°C bis zur Ausbildung der gesamten Passivierungsschicht die pyrophoren Metallteilchen mit einem sauerstoffhaltigen Inertgas behandelt werden, mit der Maßgabe, daß der jeweilige Temperaturbereich durch den Sauerstoffgehalt des Inertgasstromes eingestellt wird.

Dies läßt sich insbesondere dann erreichen, wenn die pyrophoren Metallteilchen in einer ersten Stufe 0,5 bis 2 Stunden bei einer Temperatur zwischen 25 und 45°C und daran anschließend in einer zweiten Stufe während 2 bis 20, insbe-

sondere 4 bis 10 Stunden bei einer Temperatur zwischen 50 und 70°C mit einem sauerstoffhaltigen Inertgas behandelt werden, mit der Maßgabe, daß der jeweilige Temperaturbereich durch den Sauerstoffgehalt des Inertgasstromes eingestellt wird.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die in bekannter Weise hergestellten feinteiligen pyrophoren ferromagnetischen und nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden Metallteilchen einem sauerstoffhaltigen Inertgasstrom, im allgemeinen einem Luft/Stickstoffstrom ausgesetzt. Dies kann dadurch geschehen, daß in einem Drehrohrofen der Gasstrom über das Material geleitet wird oder daß das Verfahren in hierfür bekannten Wirbelschichtöfen mit einem Luft/Inertgasgemisch als Wirbelgas durchgeführt wird. Dabei wird die Temperatur während des Stabilisierungsprozesses der pyrophoren Metallteilchen durch die Regelung des Sauerstoffgehalts des Gasstromes eingestellt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, daß die beiden Stufen des Stabilisierungsprozesses unmittelbar hintereinander durchgeführt werden. Das Ende der Stabilisierung der Metallteilchen läßt sich dann am Abfall der Reaktionstemperatur bei sonst gleichbleibenden Verfahrensbedingungen erkennen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich außerdem als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn bei der Stabilisierung der Unterschied der Reaktionstemperaturen zwischen der ersten und der zweiten Stufe 15 bis 20°C beträgt.

Als Ausgangsmaterialien werden nadelförmige ferromagnetische Metallpulver eingesetzt, die im wesentlichen aus Eisen bestehen, gegebenenfalls aber auch Kobalt und/oder

5 "Nickel enthalten können. Die Herstellung der pyrophoren Metallpulver erfolgt zweckmäßig in an sich bekannter Weise durch Reduktion der zugehörigen pulverförmigen Metalloxide durch Einwirkung eines gasförmigen Reduktionsmittels, bevorzugt Wasserstoff oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas, bei Temperaturen bis 500°C, vorzugsweise zwischen 250 und 400°C.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine wirkungsvolle Stabilisierung der feinteiligen ferromagnetischen im wesentlichen aus Eisen bestehenden Metallteilchen. Durch das Zwei-Stufen-Verfahren werden die feinteiligen Metallteilchen von einer besonders einheitlichen und gleichmäßig oxidischen Hülle umschlossen, ein Ergebnis, das sich beispielsweise durch eine sogenannte Nachpassivierung von bereits passiviertem Material bei einer höheren Temperatur nicht erreichen läßt.

20 Solche stabilisierten Metallteilchen eignen sich damit in hervorragender Weise zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern, da sie sich ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen verarbeiten und vor allem ausgezeichnet in das schichtbildende organische Bindemittel einarbeiten lassen. Diese besonders gute Stabilität beim Dispergieren der nach 25 dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen stabilisierten Metallteilchen ergibt magnetische Aufzeichnungsschichten mit einer merklich höheren remanenten Magnetisierung. Weiter ist hervorzuheben, daß neben einer erhöhten Koerzitivfeldstärke in der Magnetschicht das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Material im allgemeinen 30 auch eine engere Schaltfeldstärkenverteilung, d.h. eine hinsichtlich der Ummagnetisierung engere Teilchengrößenverteilung aufweist.

Die Vorteile der erfindungsgemäß hergestellten Metallteilen wird anhand der Beispiele gegenüber den Vergleichsversuchen nach dem Stand der Technik aufgezeigt.

#### 5 Beispiel 1

4000 Teile eines pyrophoren nadelförmigen ferromagnetischen Eisenpulvers, hergestellt nach den Angaben in Beispiel 1 der US-PS 4 155 748, werden in einem Wirbelschichtofen mit  
10 einem Stickstoffstrom von  $10 \text{ Nm}^2/\text{h}$  fluidisiert. Dem Stickstoffstrom wird dann anschließend Luft in einer solchen Menge zudosiert, daß die Produkttemperatur, hervorgerufen durch den exothermen Oxidationsvorgang, sich auf  $40^\circ\text{C}$  einstellt. Nach 30 Minuten wird der Luftanteil am Wirbelgas  
15 derart angehoben, daß die Produkttemperatur nunmehr  $60^\circ\text{C}$  beträgt. Nach weiteren 1,5 Stunden beginnt die Temperatur abzufallen. Jetzt wird der Stickstoffanteil des Wirbelgases durch Luft ersetzt und nach dem Abkühlen des stabilisierten Materials aus dem Wirbelofen ausgetragen.

20

392 Teile eines so stabilisierten Eisenpulvers werden mit 105 Teilen einer 20%igen Lösung eines Polyphenoxyharzes mit einem Molekulargewicht von 30 000 in einem Gemisch aus gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Dioxan, 392 Teilen  
25 einer 12,5%igen Lösung eines thermoplastischen Polyesterurethans aus Adipinsäure, 1,4-Butandiol und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in einem Gemisch aus gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Dioxan, 47,7 Teilen eines handelsüblichen anionenaktiven Netzmittels auf Basis Phosphorsäureester und 973 Teilen des genannten Lösungsmittelgemisches  
30 gemischt und 8 Stunden lang in einer Schüttelkugelmühle mit Hilfe von Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 2 mm dispergiert. Danach wird mit 212 Teilen der oben erwähnten 12,5%igen Lösung eines thermoplastischen Polyesterurethans  
35 aus Adipinsäure, 1,4-Butandiol und 4,4'-Diisocyanatodiphe-

0063730

nylmethan in einem Gemisch aus gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Dioxan, 56,7 Teilen der oben genannten Phenoxyharzlösung und 1,12 Teilen eines handelsüblichen Silikonöls versetzt und eine weitere Stunde dispergiert. Danach wird  
5 die Dispersion filtriert und in bekannter Weise auf eine 6  $\mu$ m dicke Polyäthylenterephthalatfolie in einer solchen Stärke aufgetragen, daß nach dem Ausrichten der nadelförmigen Teilchen durch Vorbeiführen an einem Magnetfeld und anschließendem Trocknen und Kalandrieren eine Magnetschicht  
10 mit einer Schichtdicke von 7,1  $\mu$ m verbleibt.

Die magnetischen Eigenschaften dieser Schicht wurden mit einem Schwingmagnetometer bei einem Meßfeld von 160 kA/m bestimmt. Bestimmt wird die Koerzitivfeldstärke  $H_c$  [kA/m],  
15 die remanente Magnetisierung  $M_r$  [mT], das Verhältnis von remanenter Magnetisierung zu Sättigungsmagnetisierung  $M_r/M_m$  und der Richtfaktor RF, d.h. das Verhältnis der remanenten Magnetisierung in der Schicht längs zu quer der magnetischen Vorzugsrichtung. Die gemessenen Werte sind in  
20 Tabelle 1 angegeben.

#### Vergleichsbeispiel 1

Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren, jedoch  
25 wird der Stabilisierungsprozeß nur bei einer Produkttemperatur von 40°C durchgeführt. Der Abfall der Reaktionstemperatur trat nach 3,5 Stunden ein. Die Verarbeitung des stabilisierten Eisenpulvers zur Magnetschicht wurde ebenfalls wie in Beispiel 1 angegeben durchgeführt. Die mag-  
30 netischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Vergleichsversuch 2

Es wird wie in Vergleichsversuch 1 angegeben verfahren, jedoch  
35 wird die Stabilisierung bei einer Produkttemperatur



- von 60°C während 2 Stunden durchgeführt. Die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

### Vergleichsversuch 3

5

Unter geeigneten Vorsichtsmaßnahmen wird ein wie in Beispiel 1 eingesetztes unstabilisiertes Eisenpulver in der dort angegebenen Weise zu einer Magnetschicht verarbeitet. Die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

10

### Vergleichsversuch 4

15

Ein gemäß Vergleichsversuch 1 bei einer Produkttemperatur von 40°C stabilisiertes Eisenpulver wird anschließend bei 60°C nachpassiviert. Zur Einstellung dieser Temperatur bei der Nachpassivierung ist es aber wegen der nicht mehr ausreichenden Reaktionswärme erforderlich, die nötige Wärme von außen zuzuführen. Bei der Nachpassivierung beträgt der Luftanteil am Stickstoffwirbelgas 34 Volumenprozent. Nach 8 Stunden wird das Eisenpulver abgekühlt, aus dem Wirbelschichtofen ausgetragen und wie in Beispiel 1 beschrieben zu einer Magnetschicht verarbeitet. Die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

20

25

### Tabelle 1

			$H_c$	$M_r$	$M_r/M_m$	RF
	Beispiel 1		89,9	228	0,77	1,90
30	Vergl.Vers. 1		81,8	187	0,71	1,43
	" "	2	82,4	182	0,71	1,47
	" "	3	87,1	220	0,73	1,64
	" "	4	81,5	161	0,71	1,44

35

Beispiel 2

Ein pyrophores nadelförmiges ferromagnetisches Eisenpulver, hergestellt nach den Angaben in Beispiel 4 der  
5 US-PS 4 155 748, wird in gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben stabilisiert. Jedoch wird in der ersten Stufe die Temperatur von 40°C eine Stunde lang aufrechterhalten. Die Weiterverarbeitung des stabilisierten Eisenpulvers zur Magnetschicht erfolgt ebenfalls wie in Beispiel 1 beschrie-  
10 ben. Die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsversuch 5

15 Es wird wie in Beispiel 2 beschrieben verfahren, jedoch wird der Stabilisierungsprozeß nur bei einer Temperatur (40°C) durchgeführt. Der Abfall der Reaktionstemperatur trat nach 5,5 Stunden ein. Die Weiterverarbeitung erfolgt entsprechend Beispiel 2. Die magnetischen Werte sind in  
20 Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	$H_c$	$M_r$	$M_r/M_m$	RF
25 Beispiel 2	81,6	282	0,79	2,1
Vergl.Vers. 5	79,8	240	0,78	2,0

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung pyrophorer, im wesentlichen aus Eisen bestehender nadelförmiger ferromagnetischer Metallteilchen durch Reaktion mit sauerstoffhaltigen Gasen bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe bei einer Temperatur zwischen 25 und 45°C bis zu 1/3 der im Endzustand vorliegenden Passivierungsschicht gebildet und daran anschließend in einer zweiten Stufe bei einer Temperatur zwischen 50 und 70°C bis zur Ausbildung der gesamten Passivierungsschicht die pyrophoren Metallteilchen mit einem sauerstoffhaltigen Inertgas behandelt werden, mit der Maßgabe, daß der jeweilige Temperaturbereich durch den Sauerstoffgehalt des Inertgases eingestellt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die pyrophoren Metallteilchen in einer ersten Stufe 0,5 bis 2 Stunden bei einer Temperatur zwischen 25 und 45°C und daran anschließend in einer zweiten Stufe während 2 bis 20 Stunden bei einer Temperatur zwischen 50 und 70°C mit einem sauerstoffhaltigen Inertgas behandelt werden, mit der Maßgabe, daß der jeweilige Temperaturbereich durch den Sauerstoffgehalt des Inertgasstromes eingestellt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Unterschied der Reaktionstemperaturen zwischen der ersten und zweiten Stufe 15 bis 20°C beträgt.