

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01F 1/06

G11B 5/706

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97191744.2

[43]公开日 1999年2月17日

[11]公开号 CN 1208496A

[22]申请日 97.1.9 [21]申请号 97191744.2

[30]优先权

[32]96.1.17 [33]DE [31]19601412.3

[86]国际申请 PCT/EP97/00062 97.1.9

[87]国际公布 WO97/26666 德 97.7.24

[85]进入国家阶段日期 98.7.17

[71]申请人 EMTEC 磁性材料有限公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 P·波加尼奇 E·施瓦博

W·M·道什 R·库尔尼

W·威伯斯基

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 铁磁性颜料

[57]摘要

一种针状的铁磁性的、含铁和钴的颜料,其中,以铁和钴的摩尔总数为 100 摩尔计,该颜料包含 5~20 摩尔钴、1~5 摩尔的铝、3~10 摩尔的硅、0.7~3.5 摩尔的磷和氧,这里以颜料的总重量计,元素铁、钴、铝、硅、磷和氧的总重量含量是 95~100 重量%。该铁磁性颜料可以用于制备磁性记录材料。

权 利 要 求 书

1、一种针状的、铁磁性的、含铁和钴的颜料，其中，以铁和钴的摩尔总数为 100 摩尔计，该颜料包含

5 ~ 20 摩尔钴，

1 ~ 5 摩尔的铝，

3 ~ 10 摩尔的硅，

0.7 ~ 3.5 摩尔的磷和氧，

其中，以颜料的总重量计，元素铁、钴、铝、硅、磷和氧的总重量含量是 95 ~ 100 重量%。

2、根据权利要求 1 的颜料，其中以颜料的总重量计，钴和铁的总重量含量是 65 ~ 85 重量%。

3、根据权利要求 1 或 2 的颜料，其中硅比铝的摩尔比至少是 1。

4、根据权利要求 1 ~ 3 之一的颜料，其中铝和硅的摩尔总量是 4 ~ 13 摩尔/100 摩尔铁和钴之和。

5、根据权利要求 1 ~ 4 之一的颜料，其中该颜料包含至少一种碱金属。

6、根据权利要求 5 的颜料，其中该颜料包含 0.02 ~ 1 摩尔的钠/摩尔铁和钴之和，其中，以颜料的总重量计，元素铁、钴、铝、硅、磷、钠和氧的总重量含量是 95.1 ~ 100 重量%。

7、根据权利要求 1 ~ 6 之一的颜料，其中该颜料包含 0.01 ~ 1 摩尔的镁/摩尔铁和钴之和，其中，以颜料的总重量计，元素铁、钴、铝、硅、磷、镁和氧的总重量含量是 95.1 ~ 100 重量%。

8、根据权利要求 1 ~ 7 之一的铁磁性的、含铁和钴的颜料，其中，以铁和钴的摩尔总数为 100 摩尔计，该颜料包含

5 ~ 20 摩尔钴，

1 ~ 5 摩尔的铝，

3 ~ 10 摩尔的硅，

0.01 ~ 1 摩尔镁，

0.7 ~ 3.5 摩尔的磷，

- 0.02 ~ 1 摩尔钠，
和氧，
- 其中，以颜料的总重量计，元素铁、钴、铝、硅、磷和氧的总重量含量是 95.2 ~ 100 重量%。
- 9、根据权利要求 1 ~ 8 之一的颜料，其中该颜料包含锰或钇。
- 10、根据权利要求 1 ~ 9 之一的颜料，其中该颜料包含镧或者至少一种选自镧系的元素。
- 11、根据权利要求 1 ~ 10 之一的颜料，其中该颜料包含镧或钕。
- 12、根据权利要求 1 ~ 11 的颜料，其中该颜料由
- a) 30 ~ 70 体积%的、主要由钴和铁组成的核，和
 - b) 30 ~ 70 体积%的、主要由铝、硅、镁、磷和氧组成的壳组成。
- 13、根据权利要求 1 ~ 12 之一的颜料，其中该颜料是针状的，平均长度是 50 ~ 195 纳米，长度与平均针宽度的比例是 3:1 ~ 9:1。
- 14、根据权利要求 1 ~ 13 之一的颜料，其中该颜料的矫磁力超过 115kA/m。
- 15、根据权利要求 1 ~ 14 之一的颜料，其中在强度为 400kA/m 的磁场中该颜料的磁化强度 M_m 至少是 $135 \text{ nTm}^3/\text{g}$ 。
- 16、根据权利要求 1 ~ 15 之一的颜料，其中根据 EN-ISO787-9，该颜料的 pH 值是 7 ~ 10。
- 17、根据权利要求 1 ~ 16 之一的颜料，其中根据 EN-ISO787-14，该颜料的导电率是 30 ~ 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。
- 18、制备根据权利要求 1 ~ 17 的颜料的方法，其特征在于，
- a)、在磷酸根离子存在下，用低于化学计算量的碱性碱金属化合物将含铁离子 (II) 的一种溶液中的铁离子 (II) 转化为氢氧化铁 (II)，
 - b)、将氢氧化铁 (II) 氧化为 $\alpha\text{-FeOOH}$ ，直至 pH 值降至 4 以下，
 - c)、将溶液中仍然存在的铁离子 (II) 氧化为 $\alpha\text{-FeOOH}$ ，其中加入碱性碱金属化合物以防止 pH 值低于 4，
 - d)、在 pH 值为 7 ~ 10 时，加入含钴离子 (II) 的一种溶液，
 - e)、加入一种碱金属硅酸盐溶液，

f)、在 pH 值为 6 ~ 10 时, 加入一种含铝离子的溶液,

g)、加入一种含镁离子的溶液,

h)、分离、挤压、干燥沉淀物, 在 700 ~ 850 °C 下焙烧, 在 380 ~ 520 °C 下用氢还原, 接着用含分子氧的气体钝化。

19、根据权利要求 18 的方法, 其特征在于, 在步骤 a) ~ f) 的至少之一中加入至少一种硫化合物。

20、根据权利要求 19 的方法, 其特征在于, 所加入的硫化合物是硫酸根离子。

21、根据权利要求 18 ~ 20 之一的方法, 其特征在于, 在步骤 a) ~ f) 的至少之一中加入至少一种锰、钇、镧或铈化合物。

22、根据权利要求 1 ~ 21 的颜料的用途, 用于制备磁性记录材料。

23、一种磁性记录材料, 其包含一种根据权利要求 1 ~ 22 的颜料。

说明书

铁磁性颜料

本发明涉及含磷的铁磁性颜料，特别是一种包含基本上由铁和钴组成的核的颜料，还涉及其制备方法、在磁性记录材料中的用途以及包含这种颜料的磁性记录材料。

随着磁性记录材料存储密度的提高，对这种材料中使用的颜料提出更高的要求。由于与氧化材料相比具有高的比磁化强度，所以金属铁颗粒（必要时可以掺杂镍或钴）得以在高密度的磁性记录颜料（例如在 V8 体系中）中使用。然而，除好的磁性性能外，特别是颜料颗粒的长度和体积具有重大意义。磁性记录材料的信噪比与在体积单元中所包含的颗粒数目的平方根成比例地提高（Finn Jorgensen, 磁性记录材料完全手册, 第三版, Tob 书籍出版公司, Summit 1988）。此外同样已知，在磁性记录材料中使用的颗粒的平均颗粒长度不能超过记录波长的三分之一，并且没有造成信号损失（Auweter 等, IEEE, 第 27 卷（1991），4669 - 4671）。因此，用于记录长度为 0.58 微米的 8 毫米视频系统的磁性颗粒的长度应该平均不超过 195 纳米，而用于 Hi8 体系（0.4 微米记录波长）的磁性颗粒的长度不超过 130 纳米。对新颖的、用于高密度记录的数据视频系统来说，需要长度为 50 ~ 100 纳米的颗粒。因此，对于高密度的磁性记录来说，需要细分散的和短的磁性颗粒，但是还必须具有高的矫磁力和易于分散性。然而，磁性颗粒分散越细，那么进行均匀分散越困难（Jorgensen, 同上述引文, 第 310 页）。非常重要的一点是，颗粒不能聚团，颗粒表面具有许多用于分散剂的结合团，因此颗粒可以在粘合剂体系中均匀分散。

铁磁性铁颜料是已知的，并且尤其是通过使用氢气或者其它气态还原剂还原针状的、用钴化合物涂覆的氧化铁化合物，例如是氧化物或氧化氢氧化物（Oxidhydroxide），特别是铁（III）的氧化物氢氧化物如 α -FeOOH 而得到的。

这种颜料好的磁性性能主要是建立在颗粒形状各向异性，也就是说颗粒针状形状的基础上。为了在涂覆有钴化合物的针状氧化铁化合物转化期

间保持形状的损失至尽可能最小并避免聚团，在这种转化之前，使颗粒具有稳定形状的涂层。

例如，根据 DE-A 39 11 039 的叙述，可以得到针状的含钴的铁磁性铁颜料，但是，不利的是，所说的铁颜料的长度是 250 - 500 微米，因此不能用于高密度磁性记录。

α -FeOOH 的合成可以按照所谓的酸式方法进行 (DE-A 36 03 431)。这里使用的原材料是铁 (II) 盐的水溶液，如果需要，还可以在该溶液中加入其它离子 (DE-A 32 43 868)。可以通过加入这些杂质离子来影响 FeOOH 颗粒的几何尺寸。在合成开始时，一些铁离子 (II) 通过碱液沉淀出来。接着进行氧化，例如通过空气的导入，以得到 α -FeOOH。因此释放出的质子首先被溶解的氢氧化铁 (II) 沉淀捕集，这样 pH 值不会降至 5 以下。一旦氢氧化铁 (II) 沉淀完全被溶解，那么 pH 值开始快速下降，而 α -FeOOH 的形成实际上完全停止。该第一部分被称为成核阶段。然后，在加入碱液下，用氧化剂例如空气氧化仍然在溶液中存在的铁离子 (II)，以得到铁离子 (III)，其在存在的核上生长 (生长阶段)。在合成结束之后，使用钴化合物涂覆 α -FeOOH (DE-A 36 11 039)。然后，给颗粒涂覆一种稳定形状的涂层。对此，已经建议使用磷酸盐 (US-A 4 305 753)、磷酸盐和硼酸盐 (DE-A 27 43 298)、磷酸盐和锌 (DE-A 36 03 431)、与羧酸结合的碱土金属化合物 (DE-A 27 34 096) 以及硅的化合物和/或铝的化合物 (EP-A 56 257、DE-A 30 44 772、US-A 4 133 677)。接着，通常首先使被涂覆的 α -FeOOH 脱水，以得到被涂覆的 α -Fe₂O₃。通常借助于气态还原剂，主要是氢还原所产生的颗粒 (US-A 2879154)。

具有硅和铝的复合涂层是特别有利的，因为颜料因此而包上了一层陶瓷保护层。此外，酸性 Si-OH 和碱性 Al-OH 基团这二者存在于表面上，这样酸性与碱性分散剂一样易于和表面相互起作用。

另一方面，铝的缺陷是阻碍氧化铁颗粒的还原反应 (EP-A 615231)，并且因此对磁性能产生不利的影响。结果，必须在相对高的温度下进行还原反应，所产生的结果是使颗粒聚集。因此抵销了复合 Si/Al 涂层的优点。

正如在 EP-A-56 257 中建议的一样，特别有利的是，在固定床反应器中进行氧化铁还原为铁磁性颗粒的反应。然而，在固定床反应器中不能还

原细的粉末，因为还原剂例如氢不能均匀地流过这样的反应器中存在的装料。因此，在固定床反应器中进行还原反应的先决条件是针状 α -FeOOH可以成型成直径2 ~ 10毫米的条状物或颗粒。因此，EP-A 56 257 建议将潮湿的 α -FeOOH 滤饼片切割成10 × 10 × 5立方毫米的碎片，然后进行干燥。然而，该方法太昂贵并且工艺投资非常大。

有利的是借助于挤压机、膏体成粒机或挤出机进行湿滤饼的成型。

然而，由硅涂覆的、细分散的颗粒组成的湿滤饼出现触变现象。因此，采用上述设备挤出的这样的滤饼存在相当严重的问题。

因此，本发明的目的是提供一种制备工艺简单和经济的、长度不超过195纳米的铁磁性颜料，其具有好的可分散性、高的矫磁力、高的磁性和高的抗腐蚀稳定性。

为了实现该目的，发现了一种铁磁性的含、铁和钴的颜料以及这种颜料的制备方法、该颜料在磁性记录材料制备中的应用和含这种颜料的磁性记录材料，其中，以铁和钴的摩尔总数为100摩尔计，该颜料包含1 ~ 5摩尔的铝、3 ~ 10摩尔的硅、0.7 ~ 3.5摩尔的磷和氧，这样以颜料的总重量计，元素铁、钴、铝、硅、磷和氧气的总量是95 ~ 100重量%，。

根据本发明，为了制备 α -FeOOH核，在磷酸根离子和低于化学计量量（以氢氧化铁（II）完全沉淀计）的碱性碱金属化合物的存在下，首先将含铁离子（II）的溶液特别是水溶液转化为氢氧化铁（II）。

所使用的铁（II）化合物优选是无机酸，例如高氯酸或硫酸的铁（II）盐。

磷酸根离子优选以无机化合物例如磷酸和其盐例如 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 的形式和以相应的低聚磷酸盐和磷酸的形式被使用。

合适的碱性碱金属化合物是有机盐，优选是无机盐，例如碱金属的碳酸盐、氧化物和特别是氢氧化物。

有利地，铁（II）盐溶液中铁（II）浓度应该是0.5 ~ 1.4，优选是0.8 ~ 1.3摩尔/升。

有利地，应该将磷酸根离子加入铁（II）盐溶液中，特别是水溶液中，这样在铁磁性颜料中，磷的含量至少是0.7摩尔/100摩尔铁和钴之和，并且不超过3.5摩尔/100摩尔铁和钴之和。通过一些简单的初步试验就可以容易

地测定对此所需的参数。如果磷的含量较低，那么仅仅得到粗颗粒的、不均匀的、具有枝晶的 α -FeOOH，由它只可能制备聚集的粗金属颗粒，并且其长度超过 200 纳米，矫磁力不大于 115KA/m。这样的颜料不适合高密度记录。如果磷的含量较高，那么 α -FeOOH 颗粒太小。由此制备的磁性颜料的矫磁力对于高密度记录来说太低。

在搅拌下，碱性碱金属化合物可有利地作为水溶液加入这种溶液中，其加入量应足以使 30 ~ 80、特别是 50 ~ 60 % 的铁离子 (II) 以氢氧化铁 (II) 的形式沉淀，并且在所述的水溶液中碱金属离子的浓度应该是 2 ~ 6、特别是 3 ~ 5 摩尔/升。

优选在 20 ~ 65 °C，特别是 40 ~ 60 °C 的温度下进行沉淀反应。

根据本发明，然后在 20 ~ 65 °C，特别是 40 ~ 60 °C 的温度下进行氧化反应，直至 pH 值降至 4 以下，随后在 50 ~ 80 °C，特别是 60 ~ 80 °C 的温度下进一步氧化，同时加入碱性化合物以防止 pH 值低于 4。

合适的氧化剂是固体的、液体的和优选是气体的氧化剂，特别是含分子氧的气体，例如空气。

然后，用钴 (II) 化合物浸渍所得到的 α 氧化铁水合物颗粒，可以加入钴 (II) 化合物本身或有利的是以水溶液的形式加入。

可以作为钴化合物使用的是有机酸例如甲酸或乙酸的钴 (II) 盐，优选是无机酸例如氢氯酸、高氯酸或硫酸的钴盐。

根据本发明，通过加入碱性化合物，优选是上述碱性碱金属化合物，可以使 pH 值为 7 ~ 10，这样氢氧化钴沉淀在氧化铁颗粒上。

有利地，钴 (II) 离子的含量应该这样调节，即在铁磁性颜料中钴的含量至少是 5 摩尔/100 摩尔铁和钴之和，并且不超过 20 摩尔/100 摩尔铁和钴之和。如果钴含量低于 5 摩尔，那么不能得到稳定的金属颜料。如果钴的含量过高，那么氢氧化钴不再被吸引到颜料上，而是形成分立的氢氧化钴相。

根据本发明，然后，在 20 ~ 80 °C，优选是 35 ~ 50 °C 的温度下，加入碱金属硅酸盐溶液，特别是硅酸钠溶液，优选同时进行搅拌。碱金属硅酸盐溶液的含量应该是这样的，即在铁磁性颜料中硅的含量应该是 3 ~ 10 摩尔/100 摩尔铁和钴之和。

然后，使用一种铝化合物处理 α 氧化铁水合物颗粒，其中特别是应该以水溶液的形式加入铝化合物。

铝化合物是有机酸例如甲酸和乙酸的铝盐，优选是无机酸例如氢氯酸、高氯酸或硫酸的盐。

根据本发明，通过加入碱性化合物，优选是上述碱性碱金属化合物来调节 pH 值为 6 ~ 10，这样氢氧化铝可以沉淀在氧化铁颗粒上。

有利地，应该在 20 ~ 80 °C、特别是在 35 ~ 50 °C 的温度下进行沉淀反应。

铝(III)离子的含量应该这样调节，即在铁磁性颜料中铝的含量是 1 ~ 5 摩尔/100 摩尔铁和钴之和。

根据本发明，铝和硅的总含量应该是这样的，即铝和硅的摩尔总量是 4 ~ 13 摩尔/100 摩尔铁和硅之和。如果该含量低于 4 摩尔，那么不能完全防止聚团和在脱水和还原期间导致颗粒聚集。如果含量大于 13 摩尔，那么所得到的铁磁性颗粒的磁性太低。硅比铝的比值至少应该是 1。如果该比例低于 1，那么还原反应被阻止，并且不能得到矫磁力大于 115KA/m 的颗粒，而 115KA/m 的矫磁力对高密度的磁性记录来说是需要的。

然后，使用助剂处理用氢氧化钴、二氧化硅和氢氧化铝涂覆的 α -FeOOH 颗粒，以防止触变。

特别适合的助剂是有机酸例如乙酸的镁盐，优选是无机酸例如氢氯酸、高氯酸或硫酸的镁盐。

有利地，特别是应该以含水盐溶液的形式加入镁，所加入的镁离子与铁离子(II)的摩尔比优选至少是 5:100。如果使用较少量的镁，那么不能防止 α -FeOOH 滤饼的触变行为。为了使用镁处理，pH 值应该是 6 ~ 8，优选 6.5 ~ 7.5。如果 pH 值低于 6，那么沉淀的氢氧化钴开始重新溶解；如果 pH 值大于 8，那么所加的一些镁作为氢氧化镁沉淀在 α -FeOOH 上。如果铁磁性颜料包含的镁多于 1 摩尔/100 摩尔铁和钴，那么优良的磁性性能被破坏。

根据本发明，在使用镁处理之后，过滤含有被涂覆的 α -FeOOH 颗粒的悬浮液并洗涤，其中这些沉淀在颗粒上的元素的反离子、特别是作为助剂加入的镁离子优选被洗涤出，以便使颜料中保留的镁不超过 1 摩尔/100 摩

尔铁和钴之和。

接着，在用于挤压目的的常规设备例如浆料造粒机、挤出机或压出机中加工剩余的 α -FeOOH 滤饼，以得到挤出物。

在干燥之后，挤出物的平均厚度优选应该是 2 ~ 10 毫米。

本发明的颜料，除了优选包含 95 ~ 100、特别是 98 ~ 100 重量%的元素铁、钴、铝、硅、磷、氧和，如果需要，镁外，有利地是还可以包含其它的元素或元素例如碱金属，特别是钠，过渡金属，特别是锰、钇或镧，或者镧系元素，特别是铈，的化合物和这些元素或这些元素的化合物的混合物。

在所述的任何反应中均可以加入这些元素或这些元素的化合物。

碱金属，特别是钠，在氢氧化铁(II)沉淀时，可以以碱性碱金属化合物例如有机盐，优选无机盐如碳酸盐，碱金属氧化物和特别是碱金属氢氧化物例如氢氧化钠的形式加入，或者，在加入硅的情况下，以碱金属硅酸盐特别是硅酸钠如偏硅酸钠（水玻璃）的形式加入。

通过钠使表面上存在的部分酸性 Si-OH 基团转化为 Si-O-Na 基团（这是碱性反应）。但是以这种方式和方法，尽管外保护涂层中铝的含量低，可以使颜料的 pH 值呈弱碱性，该 pH 值对于采用特别是携带酸性基团例如羧酸根、硫酸根或磷酸根基团的分散剂进行分散是有利的。

优选钠的含量应该不超过 1 摩尔/100 摩尔铁和钴之和，并且不低于 0.02 摩尔/100 摩尔铁和钴之和。

合适的过渡金属化合物，特别是锰化合物或钇化合物，镧化合物或镧系元素化合物特别是铈化合物是相应的有机酸例如乙酸或甲酸的金属盐，优选是无机酸例如氢氯酸、高氯酸或硫酸的金属盐。

然后，根据本发明调节颗粒的温度为 700 ~ 850 °C，特别是 750 ~ 820 °C，以便使 α -FeOOH 转化为 α -Fe₂O₃，这样需要的反应时间是 45 ~ 90 分钟，然后在 380 ~ 520 °C、特别是 400 ~ 480 °C 的温度下与还原气体，优选是氢反应，反应时间是 5 ~ 20 小时。这二种反应可以在本身已知的用于该反应的设备例如回转窑、优选固定床反应器中进行。

根据本发明，通过与一种固体、液体或优选气体的氧化剂反应，特别是与一种含分子氧的气体例如空气或优选空气和氮气的混合物反应来钝化

该颗粒。

根据制备方法，该新的颜料的 30 ~ 70 体积%由核组成，其核基本上由铁和钴组成，而 30 ~ 70 体积%由壳组成，其基本上由铝、磷、硅和氧以及，如果需要，镁和/或钠组成。

有利地，针状颜料的平均长度是 50 ~ 195 纳米，特别是 60 ~ 160 纳米，对于特别适合于模拟视频记录的磁性记录材料来说，建议针长度优选是 130 ~ 180 纳米，对特别适合于数据视频记录的磁性记录材料，建议针长度是 50 ~ 100 纳米，平均长度与平均针宽度的比例是 3:1 ~ 9:1，特别是 4:1 ~ 8:1，根据 DIN66132 测定的比表面积 (SSA) 是 40 ~ 65，特别是 45 ~ 55 平方米/克。调节用于个别使用目的的最佳针状几何尺寸的条件可以通过一些简单的初步试验来测定。

本发明颜料具有好的铁磁性性能。在 0.95 克/立方厘米的平均堆积密度下，矫磁力 H_c 至少是 115kA/m，在 400kA/m 的磁场中磁强度至少是 $135\text{nTm}^3/\text{g}$ ，在 800kA/m 的磁场中磁强度至少是 $140\text{nTm}^3/\text{g}$ ，在每一种情况下均采用振动探针式磁强计测定。

此外，该颜料是易于分散的。颜料的 pH 值是 7 ~ 10、特别是 7.5 ~ 9，导电率是 30 ~ 350、特别是 80 ~ $160\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

在 65 °C 和 95 % 的相对湿度下，将该新的颜料在人工气候箱中存储一周之后，在 400kA/m 的磁场中磁强度至少是 $115\text{nTm}^3/\text{g}$ 。

本发明铁磁性颜料可用于制备磁性记录材料。对此，如果需要，该颜料和填料一起以本身已知的方式分散在包含溶剂、粘合剂和其它添加剂如润滑剂和分散剂的溶液中，然后涂覆在非磁性载体层上。使铁磁性颜料在强磁场中定向之后，可以常规方式进行进一步加工，例如除去溶剂和，如果需要，固化粘合剂和接着压制。

所使用的溶剂可以是常规溶剂，例如醚类如四氢呋喃或二噁烷，酮类如甲基乙基酮或环己酮、酯类如乙酸乙酯或烃类如烷烃或芳香烃，或者这些溶剂的混合物。

合适的粘合剂是聚尿烷、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰胺、乙烯基聚合物如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸乙烯酯或聚丙烯腈，含纤维素的粘合剂如纤维素酯，特别是硝酸纤维素、乙酸纤维素、

三乙酸纤维素、乙酰丙酸纤维素或乙酰丁酸纤维素、苯氧树脂、环氧树脂或这些化合物的嵌段聚合物或共聚物。

通常可以作为润滑剂使用的是具有 10 ~ 20 个碳原子的羧酸，特别是硬脂酸和棕榈酸，或者羧酸的衍生物，例如它们的盐、酯和酰胺。

通常，分散剂是阳离子、非离子或优选阴离子表面活性剂，例如烃的羧酸盐、磺酸盐或膦酸盐，特别是烷基或芳基化合物。

合适的填料是常规填料，例如无机和有机颜料，例如氧化铝、二氧化硅、碳黑、聚乙烯和聚丙烯。

所使用的非磁性和可非磁性化的载体是常规的、硬的或柔软的载体材料，特别是直链聚酯膜，例如聚对苯二甲酸乙二酯，膜厚度一般是 4 ~ 200 毫米，特别是 6 ~ 36 毫米。

在制备磁性记录材料中，本发明颜料可以被单独使用或与其它铁磁性材料的混合而使用。同样也可以在载体上涂覆多层涂层，并且至少涂层之一包含本发明颜料。

通过使用本发明颜料制备磁性记录材料，可以得到具有高的耐磨强度的、低粘附性的、均匀运转性能的、高信噪比的、光滑涂层表面和高水平面（Pegel）的磁性记录材料。

实施例

借助于下面的实施例详细描述本发明，但是丝毫没有将本发明限制为实施例的意图。

关于金属颗粒的特性，根据 DIN 66 132，借助 Strohlein 截面流量计（Strohlein，德国杜塞尔多夫），按照 Haul 和 Dumbgen 的单点差分法测定 BET 比表面积 SSA（平方米/克），并且测定磁性值。在 400kA/m 的磁场中使用脉冲磁强计测定它们，在 0.95 克/立方厘米的堆积密度下测定矫磁力 H_c （kA/m）和比剩磁 Mr/Q 和比磁化强度 Mm/Q （ nTm^3/g ）。

此外，按照 Williams 和 Comstock（AIP 大会论文集 5（1971），738）测定开关场分布（Schaltfeldverteilung）SFD。

为了试验材料的稳定性，将其在 65℃ 和 95% 的相对湿度下储存一周，然后重新测定磁化强度。

根据欧洲标准 EN-ISO 787-9 和 EN-ISO 787-14 测定颜料的 pH 值和导

电率。

由电子显微镜 (100,000:1) 可以获得颗粒的平均尺寸。

氧化物前体的制备

实施例 1

在 6 升浓度是 0.9 摩尔/升的硫酸铁 (II) 水溶液中溶解 15.8 克 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 。然后, 在 45 °C 下, 加入 1.5 升浓度是 4.32 摩尔/升(“4.32 摩尔 NaOH”) 的 NaOH 水溶液, 同时剧烈搅拌和通入氮气, 这样 pH 值为 7.3。

然后, 在 45 °C 下, 以 1000 升/小时的速率通入空气/氮气的混合物 (60 体积%:40 体积%) 直至悬浮液的 pH 值低于 4。

然后, 在 70 °C 下, 以 1000 升/小时的速率通入空气直至铁 (II) 离子完全转化, 同时加入 4.32 摩尔的 NaOH 调节悬浮液的 pH 值为 5.4。

接着, 使用 4.32 摩尔的 NaOH 调节悬浮液的 pH 值为 8, 在加入 4.32 摩尔的 NaOH 以保持 pH 值恒定的条件下, 在 20 分钟内逐滴加入 114.4 克 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于 0.5 升水中的溶液, 并且继续搅拌 60 分钟。

然后, 加入 19.2 克 Na_2SiO_3 于 172.8 克水中的溶液, 结果是悬浮液的 pH 值升高至 9。

然后, 加入 21.6 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 于 100 毫升水中的溶液, 通过加入 4.32 摩尔 NaOH 防止 pH 值降低至 7 以下。

接着, 加入 73 克 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于 100 毫升水中的溶液, 并且连续搅拌 30 分钟。

此后, 过滤出固体并用水洗涤至无硫酸根。将湿滤饼压制成直径为 4 毫米的挤出物并在 110 °C 下干燥。

所得到的颗粒是针状的和无枝晶的, 并且具有均匀的颗粒尺寸分布, 其性能列于表 1 中。

在氮气中, 将 200 克颗粒加热至 800 °C。所得到的氧化物颗粒的比表面积是 42 平方米/克 (表 1)。

实施例 2

重复实施例 1 的步骤, 但是在 35 °C 下用表 1 中所示的钴含量进行表面

处理。

实施例 3 ~ 14

重复实施例 1 的步骤，但是使用在表 1 中所示的化合物及其含量和工艺条件。

对比实施例

重复实施例 1 中的步骤，但是使用表 2 中所示的化合物及其含量和工艺条件。

对比实施例 1

颗粒分布是非常不均匀的，并且产品具有许多枝晶。

对比实施例 2

FeOOH 不包含钴。

对比实施例 3

FeOOH 包含的钴少于 5 摩尔/100 摩尔铁和钴之和。

对比实施例 4

硅和铝的含量低于 4 摩尔/100 摩尔铁和钴之和。在退火时，颗粒表现出明显的聚集现象。颗粒的比表面积仅仅是 29 平方米/克。

对比实施例 5

硅和铝的总量大于 13 摩尔/100 摩尔铁和钴之和。

对比实施例 6

硅和铝的摩尔比仅仅是 0.7。

对比实施例 7

不进行镁处理步骤。滤饼表现出触变行为。所以压制成挤出物是不可能的。

对比实施例 8

钴再次溶解。滤液呈深粉红色。

对比实施例 9

最终产物包含太多的镁。

对比实施例 10

最终产物包含太多的磷。

对比实施例 11

得到非常细分散的 Fe_2O_3 。比表面积是 57 平方米/克。

对比实施例 12

在退火时，颗粒表现出显著的聚集现象。颗粒的比表面积仅仅是 27 平方米/克。

金属颜料的制备

实施例 15

在 420 °C 下，在 50 升/小时的氢气气流下，7 克实施例 1 中得到的颗粒还原 16 小时。在反应结束时，废气的含水量低于 0.02 克/立方米。

在颗粒冷却之后，在 70 °C 下，使空气/氮气混合物（体积比 25:75）以 40 升/小时的速率流过所述的颗粒。

所得到的本发明颜料的平均针长度是 170 纳米，平均长度和平均宽度的比例是 8:1。颜料的性能汇总在表 3 中。

实施例 16 - 29

重复实施例 15 的步骤，但是使用表 3 中所列的化合物和工艺条件。

实施例 30

在 440 °C 的温度下，在固定床反应器中，用 500 升/小时的氢气还原 125 克实施例 1 中得到的颗粒 16 小时。在颗粒冷却之后，在 80 °C 下用空气/氮气混合物处理这些颗粒（体积比：40:60）。

颜料的性能汇总在表 4 中。

实施例 31 - 34

重复实施例 30 的步骤，但是使用表 4 中所列的化合物和工艺条件。

对比实施例

重复实施例 15 的步骤，但是使用在表 5 中所列的化合物和工艺条件。

对比实施例 13

颜料的矫磁力仅仅是 76.5kA/m。

对比实施例 14

在 400kA/m 的磁场中，颜料的磁化强度仅仅是 127nTm³/g，并且在气

对比实施例 15

在 400kA/m 的磁场中颜料的磁化强度仅仅是 $120\text{nTm}^3/\text{g}$ ，并且在气候试验之后，磁化强度仅仅是 $104\text{nTm}^3/\text{g}$ 。

对比实施例 16

得到一种完全聚集的产物。颜料的矫磁力仅仅是 103.6kA/m 。

对比实施例 17

在 400kA/m 的磁场中颜料的磁化强度仅仅是 $132\text{nTm}^3/\text{g}$ ，并且在气候试验之后，磁化强度仅仅是 $113\text{nTm}^3/\text{g}$ 。

对比实施例 18

颜料的矫磁力仅仅是 109.3kA/m 。

对比实施例 19

颜料的矫磁力仅仅是 111.5kA/m 。在 400kA/m 的磁场中颜料的磁化强度仅仅是 $132\text{nTm}^3/\text{g}$ ，并且在气候试验之后，磁化强度仅仅是 $110\text{nTm}^3/\text{g}$ 。

对比实施例 20

得到一种完全聚集的产物。颜料的矫磁力仅仅是 111.5kA/m 。

对比实施例 21

在 400kA/m 的磁场中颜料的磁化强度仅仅是 $130\text{nTm}^3/\text{g}$ ，并且在气候试验之后，磁化强度仅仅是 $107\text{nTm}^3/\text{g}$ 。

对比实施例 22

颜料的矫磁力仅仅是 107.4kA/m 。

对比实施例 23

颜料的矫磁力仅仅是 105.5kA/m 。在 400kA/m 的磁场中颜料的磁化强度仅仅是 $130\text{nTm}^3/\text{g}$ ，并且在气候试验之后，磁化强度仅仅是 $103\text{nTm}^3/\text{g}$ 。

表 1

	针铁矿的制备				
	针铁矿核的制备				生长
	P 的量[基于 Fe 计的摩尔%]	磷酸盐的种类	T [°C]	空气/N ₂ 的比例	pH 值
实施例 1	1.3	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
实施例 2	1.3	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
实施例 3	1.7	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
实施例 4	1.7	Na ₄ P ₂ O ₇	55	6/4	5.4
实施例 5	2.0	Na ₄ P ₂ O ₇	60	6/4	5.4
实施例 6	2.0	Na ₄ P ₂ O ₇	55	4/6	5.4
实施例 7	2.25	Na ₄ P ₂ O ₇	55 [*]	4/6	5.4
实施例 8	2.8	Na ₄ P ₂ O ₇	60	4/6	5.4
实施例 9	1.3	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
实施例 10	1.7	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
实施例 11	1.7	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
实施例 12	1.7	Na ₄ P ₂ O ₇	30	6/4	5.2
实施例 13	3.8	Na ₄ P ₂ O ₇	60	4/6	5.0
实施例 14	1.3	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4

表 1 (续表)

	表面涂层/抗触变处理					
	pH-值 加入 Co	用量[mol%, 基于 Fe 计]				结束时的 pH 值
		Co	Si	Al	Mg	
实施例 1	8	7.6	5.9	1.3	5.5	7
实施例 2	8	12.1	5.9	1.3	5.5	7
实施例 3	8	7.6	5.9	1.3	5.5	7
实施例 4	8	7.6	5.9	1.3	5.5	7
实施例 5	8	7.6	5.9	1.3	5.5	7
实施例 6	8	7.6	5.9	1.3	5.5	7
实施例 7	8	7.6	5.9	1.3	5.5	7
实施例 8	8	7.6	5.9	1.3	5.5	7
实施例 9	8	7.6	5.6	1.7	5.5	7
实施例 10	8	7.6	5.3	2.6	5.5	7
实施例 11	8	7.6	4.4	3.3	5.5	7
实施例 12	8	7.6	6.2	1.7	5.5	7
实施例 13	8	13.6	8.9	2.3	5.5	7
实施例 14	8	7.6	5.9	1.2	5.5	7

表 1 (续表)

	评价	赤铁矿的制备	
		T [°C]	SSA [m ² /g]
实施例 1	令人满意的滤饼	800	42
实施例 2	令人满意的滤饼	800	45
实施例 3	令人满意的滤饼	800	47
实施例 4	令人满意的滤饼	800	44
实施例 5	令人满意的滤饼	800	43
实施例 6	令人满意的滤饼	800	44
实施例 7	令人满意的滤饼	800	43
实施例 8	令人满意的滤饼	820	51
实施例 9	令人满意的滤饼	820	45
实施例 10	令人满意的滤饼	780	45
实施例 11	令人满意的滤饼	800	43
实施例 12	令人满意的滤饼	800	44
实施例 13	令人满意的滤饼	800	64
实施例 14	令人满意的滤饼	800	45

表 2

	针铁矿的制备				
	针铁矿核的制备				生长
	P 的量 [基于 Fe 计的摩尔%]	磷酸盐 的种类	T [°C]	空气 /N ₂ 的比例	pH 值
对比实施例 1	-	-	45	6/4	5.4
对比实施例 2	1.8	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
对比实施例 3	1.8	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
对比实施例 4	1.8	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
对比实施例 5	1.8	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
对比实施例 6	1.8	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
对比实施例 7	1.8	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
对比实施例 8	1.3	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
对比实施例 9	1.8	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
对比实施例 10	4.2	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
对比实施例 11	1.3	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.4
对比实施例 12	1.3	Na ₄ P ₂ O ₇	45	6/4	5.2

表2(续表)

		表面涂层/抗触变处理					
		pH-值 加入 Co	用量[mol%,基于 Fe 计]				结束时的 pH 值
			Co	Si	Al	Mg	
对比实施例	1	8	7.6	5.9	1.3	5.5	7
对比实施例	2	8	-	5.9	1.3	5.5	7
对比实施例	3	8	1.5	5.9	1.3	5.5	7
对比实施例	4	8	7.6	2.5	1.3	5.5	7
对比实施例	5	8	7.6	11.9	2.6	5.5	7
对比实施例	6	8	7.6	3.3	3.6	5.5	7
对比实施例	7	8	7.6	5.9	1.3	-	7
对比实施例	8	8	7.6	5.9	1.7	5.5	5,5
对比实施例	9	8	7.6	5.9	1.3	5.5	9
对比实施例	10	8	7.6	5.9	1.3	5.5	7
对比实施例	11	8	7.6	5.9	1.2	5.5	7
对比实施例	12	8	7.6	5.9	1.2	5.5	7

表2(续表)

		评价	赤铁矿的制备	
			T [°C]	SSA [m ² /g]
对比实施例	1	具有晶枝的 α -FeOOH	800	35
对比实施例	2	无 Co	800	50
对比实施例	3	太少 Co	800	46
对比实施例	4	Si+Al 太少	800	29
对比实施例	5	Si+Al 太多	800	47
对比实施例	6	Al 比 Si 多	800	39
对比实施例	7	触变的滤饼	-	-
对比实施例	8	Co 溶解	-	-
对比实施例	9	Mg 保留在 FeOOH 中	800	50
对比实施例	10	太多的 P	800	46
对比实施例	11	焙烧太低	670	57
对比实施例	12	焙烧太高	900	27

表 3

序号	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 序号	还原温度 [°C]	金属颜料						
			磁性数据						
			M_m/Q [nTm ³ /g]	M_r/Q [nTm ³ /g]	H_c [kA/m]	SFD	SSA [m ² /g]	M_m/Q^* [nTm ³ /g]	
实施例 15	1	420	145	79	118.1	0.50	49	123	
实施例 16	2	440	146	80	117.9	0.51	49	126	
实施例 17	3	440	149	83	126.0	0.48	51	121	
实施例 18	4	440	158	88	128.0	0.49	46	126	
实施例 19	5	440	168	96	139.1	0.47	45	129	
实施例 20	6	440	161	93	142.7	0.45	49	124	
实施例 21	7	440	143	83	140.4	0.49	46	120	
实施例 22	8	460	142	84	136.5	0.50	48	121	
实施例 23	9	440	144	78	115.3	0.50	54	123	
实施例 24	10	460	144	78	120.9	0.53	50	123	
实施例 25	11	480	146	81	120.8	0.53	46	129	
实施例 26	12	440	152	87	123.9	0.55	44	129	
实施例 27	13	480	140	79	119.0	0.62	61	116	
实施例 28	14	440	147	82	121.4	0.50	48	123	
实施例 29	14	400	153	83	117.0	0.52	50	122	

M_m/Q^* : 在 65 °C 和 95 % 相对湿度下, 放置 1 周后, 比磁性强度。

表 3 (续表)

序号	金属原料									
	组成									
	mol%, 以 Fe + Co 计									
	Co	P	Al	Si	Na	Mg	Si+Al	Si/Al		
实施例 15	7.0	1.24	1.3	5.3	0.28	0.18	6.6	4.08		
实施例 16	10.1	1.11	1.4	5.6	0.11	0.03	7.0	4.0		
实施例 17	7.0	1.46	1.4	5.9	0.28	0.18	7.3	4.21		
实施例 18	6.8	1.55	1.4	5.4	0.57	0.16	6.8	3.86		
实施例 19	6.9	1.76	1.4	6.0	0.55	0.19	7.4	4.29		
实施例 20	6.9	1.87	1.4	5.6	0.43	0.17	7.0	4.0		
实施例 21	7.1	2.11	1.3	5.7	0.48	0.29	7.0	4.38		
实施例 22	7.3	2.52	1.4	5.7	0.26	0.16	7.1	4.07		
实施例 23	7.4	1.15	1.8	5.3	0.26	0.20	7.1	2.94		
实施例 24	6.6	1.55	2.7	4.4	0.21	0.21	7.1	1.63		
实施例 25	6.8	1.58	3.5	3.9	0.21	0.21	7.4	1.11		
实施例 26	6.8	1.50	1.6	5.4	0.57	0.25	7.0	3.38		
实施例 27	12.4	3.3	2.3	6.6	0.18	0.25	8.9	2.87		
实施例 28	6.7	1.26	1.4	5.7	0.31	0.16	7.1	4.07		
实施例 29	6.7	1.26	1.4	5.7	0.31	0.16	7.1	4.07		

表 3 (续表)

序号	金属颜料		
	性能		
	长度 [nm]		长/宽比
实施例 15	170		8:1
实施例 16	155		8:1
实施例 17	135		7:1
实施例 18	150		6:1
实施例 19	140		7:1
实施例 20	130		6:1
实施例 21	115		7:1
实施例 22	100		5:1
实施例 23	150		7:1
实施例 24	140		6:1
实施例 25	140		5:1
实施例 26	100		5:1
实施例 27	84		5:1
实施例 28	145		8:1
实施例 29	145		8:1

表 4

序号	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 序号	还原温度 [°C]	金属原料						
			磁性数据						
			M_m/Q [nTm ³ /g]	M_r/Q [nTm ³ /g]	H_c [kA/m]	SFD	SSA [m ² /g]	M_m/Q^* [nTm ³ /g]	
实施例 30	1	440	148	81	115.2	0.48	47	125	
实施例 31	11	480	149	83	121.6	0.52	50	127	
实施例 32	3	440	158	89	127.3	0.50	46	124	
实施例 33	4	440	148	82	131.4	0.53	47	126	
实施例 34	5	440	146	83	137.4	0.50	48	122	

序号	金属原料									
	组成									
	mol% 以 Fe + Co 计									
	Co	P	Al	Si	Na	Mg	Si+Al	Si/Al		
实施例 30	7.0	1.24	1.3	5.3	0.28	0.18	6.6	4.08		
实施例 31	6.8	1.58	3.5	3.9	0.21	0.21	7.4	1.11		
实施例 32	6.8	1.55	1.4	5.4	0.57	0.16	6.8	3.86		
实施例 33	6.9	1.76	1.4	6.0	0.55	0.19	7.4	4.29		
实施例 34	6.9	1.87	1.4	5.6	0.43	0.17	7.0	4.0		

表 4 (续 表)

序号	金属材料				
	性能				
	长度 [nm]	长/宽比	pH	Λ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	
实施例 30	170	8:1	8.6	122	
实施例 31	140	5:1	8.2	107	
实施例 32	150	6:1	8.5	117	
实施例 33	140	7:1	9.1	303	
实施例 34	130	6:1	8.9	200	

表 5

序号	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 序号	还原温度 [°C]	金属颜料					
			磁性数据					
			M_m/Q [nTm ³ /g]	M_r/Q [nTm ³ /g]	H_c [kA/m]	SFD	SSA [m ² /g]	M_m/Q^* [nTm ³ /g]
对比实施例 13	对比实施例 1	440	167	79	76.5	0.64	41	155
对比实施例 14	对比实施例 2	440	127	69	122.4	0.43	44	108
对比实施例 15	对比实施例 3	440	120	66	124.0	0.48	45	104
对比实施例 16	对比实施例 4	440	158	84	105.1	0.60	29	147
对比实施例 17	对比实施例 5	440	132	72	122	0.54	56	113
对比实施例 18	对比实施例 6	440	150	81	109.3	0.54	46	127
对比实施例 19	对比实施例 9	440	132	72	111.5	0.56	59	110
对比实施例 20	对比实施例 10	440	156	88	111.5	0.53	51	132
对比实施例 21	对比实施例 11	440	130	71	119.7	0.50	50	107
对比实施例 22	实施例 14	440	133	71	107.4	0.60	54	107
对比实施例 23	实施例 14	350	130	69	105.5	0.62	54	103

表5 (续表)

序号	金属原料										
	组成										
	mol% 以 Fe + Co 计										
	Co	P	Al	Si	Na	Mg	Si+Al	Si/Al			
对比实施例 13	7.3	-	1.4	5.6	0.43	0.16	7.0	4.0			
对比实施例 14	-	1.51	1.4	4.9	0.72	0.52	6.3	3.50			
对比实施例 15	1.4	1.50	1.3	4.9	0.69	0.36	6.3	3.77			
对比实施例 16	7.1	1.58	1.5	2.2	0.38	0.08	3.7	1.46			
对比实施例 17	6.6	1.47	2.8	10.5	1.49	0.27	13.3	3.75			
对比实施例 18	6.9	1.55	4.1	2.9	0.26	0.16	7.0	0.71			
对比实施例 19	7.4	1.55	1.5	5.9	0.18	5.1	7.4	3.93			
对比实施例 20	7.1	3.7	2.0	7.8	0.76	1.0	9.8	3.9			
对比实施例 21	6.7	1.26	1.4	5.7	0.31	0.16	7.1	4.07			
对比实施例 22	6.7	1.26	1.4	5.7	0.31	0.16	7.1	4.07			
对比实施例 23	6.7	1.26	1.4	5.7	0.31	0.16	7.1	4.07			

表 5 (续表)

序号	金属颜料			评价
	性能		长/宽比	
	长度 [nm]			
对比实施例 13	350		9:1	许多聚集
对比实施例 14	150		8:1	
对比实施例 15	150		8:1	
对比实施例 16	130		4:1	显著聚团
对比实施例 17	140		9:1	
对比实施例 18	100		5:1	
对比实施例 19	120		8:1	
对比实施例 20	90		3:1	
对比实施例 21	145		8:1	
对比实施例 22	145		8:1	
对比实施例 23	145		8:1	