

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7901437**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van een magnetisch pigment van gamma-Fe₂O₃ deeltjes.**
- ⑤1 Int.Cl.³: G11B5/62, C01G49/06.
- ⑦1 Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.
- ⑦4 Gem.: Ir. R.A. Bijl c.s.
Internationaal Octrooibureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
5656 AA Eindhoven.

- ②1 Aanvraag Nr. 7901437.
- ②2 Ingediend 23 februari 1979.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 26 augustus 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

PHN 9363

N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN te EINDHOVEN

Werkwijze voor de bereiding van een magnetisch pigment van $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deeltjes.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een magnetisch pigment van $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deeltjes die met metalen gedoteerd kunnen zijn, waarbij de deeltjes uit een waterige dispersie worden afgescheiden, met water gewassen en gedroogd.

In het vervolg worden met de term $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deeltjes tevens $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deeltjes bedoeld die met metalen zoals Co, Ni, Zn, Sn en Ti zijn gedoteerd.

De voornoemde methode wordt alom toegepast bij de fabricage van magnetische pigmenten en is onder meer beschreven in het Duitse Offenlegungsschrift 2.054.254.

De aldus vervaardigde en in de handel verkrijgbare pigmenten worden gebruikt in magnetische registratie-elementen, in het bijzonder magneetbanden.

Een magnetisch registratieelement bevat een drager, in de vorm van een band of plaat die meestal uit kunststof zoals polyester of polyvinylchloride is vervaardigd en een daarop aangebrachte magnetische bekleding welke een bindmiddel bevat waarin het magnetisch pigment door toepassing van een dispersiemiddel fijn is verdeeld. Het bindmiddel is een polymere stof zoals polyvinylchloride, polyvinylacetaat, polyester, polyesteramide, polyacrylaat, polyurethaan of copolymeren van tenminste twee monomeren die bijvoorbeeld gekozen worden uit vinylchloride, vinylacetaat, acrylonitril, vinylalcohol, vinylbutyraal en vinylideenchloride.

Geschikte dispersiemiddelen zijn bijvoorbeeld lecithine, mono- of diesters van fosforzuur en alcoho-

790 14 37

PHN 9363

len welke desgewenst geëthoxyleerd zijn, of alkylaryl-sulfonzuren.

In de magnetische bekleding kunnen nog andere hulpstoffen opgenomen zijn zoals antistatische middelen
 5 bijvoorbeeld roet en smeermiddelen bijvoorbeeld vetzuur, vetzuurderivaten, siliconenolie, vaseline, parafine of grafiet.

Een registratieëlement wordt bijvoorbeeld vervaardigd door de ingrediënten voor de magnetische
 10 bekleding tezamen met een organisch oplosmiddel gedurende meerdere uren in een kogelmolen grondig te mengen en te malen en de verkregen dispersie, nadat de grotere deeltjes zijn uitgezeefd, in een uniforme laag op de drager aan te brengen. Voorbeelden van bruikbare organische
 15 oplosmiddelen zijn esters zoals ethylacetaat, ethers, zoals tetrahydrofuran, ketonen zoals methylethylketon en methylisobutylketon of gechloreerde koolwaterstoffen zoals 1,2-dichloorethaan.

Magnetische registratieëlementen zoals magneet-
 20 banden welke de gebruikelijke onder toepassing van voornoemde werkwijze vervaardigde pigmenten van $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deeltjes bevatten, vertonen op de duur een teruggang in magneto- akoestische eigenschappen, vooral bij opslag of gebruik onder vochtige omstandigheden. De sterkte
 25 en nauwkeurigheid van een op het registratieëlement aangebracht signaal zoals een geluids- of beeldsignaal blijkt op de duur terug te lopen en ongewenste variaties te vertonen.

De oorzaak van deze kwaliteitsvermindering
 30 moet naar dezerzijdse mening gezien worden in een geleidelijke afzetting van zouten op het oppervlak van de magnetische bekleding, waarbij de zouten afkomstige zijn van het oppervlak van de in de magnetisch bekleding gedispergeerde $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deeltjes. De zouten zijn aan-
 35 vankelijk electrostatisch gebonden aan het oppervlak van de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deeltjes. Onder vochtige omstandigheden kan in de microporen welke in de magnetische bekleding

790 14 37

PHN 9363

aanwezig zijn water worden gecondenseerd dat de electro-
 statische binding tussen zouten en γ -Fe₂O₃ deeltjes
 vermindert waardoor de zouten in het condenswater oplos-
 sen en als gevolg van fysische transportverschijnselen
 in de porie naar het oppervlak van de magnetische bekle-
 ding worden gevoerd en daar door verdamping van het water
 uitkristalliseren. Het gaat hierbij vooral om de zouten
 van de wat zwaardere metalen of alkalimetalen zoals
 ijzersulfaat, zinksulfaat, calciumsulfaat en calciumchlo-
 ride.

De mate van zoutvorming en de snelheid van
 zoutvorming is voorts afhankelijk van de samenstelling
 van de magnetische bekleding. Indien bijvoorbeeld de
 magnetische bekleding een siliconenolie als smeer-
 middel bevat zal vanwege het apolaire karakter van de
 olie het veelal hydrofiele karakter van het bindmiddel
 worden gemaskeerd waardoor de condensatie van vocht
 in de porien van de magnetische bekleding wordt vertraagd.
 Uiteraard is ook de porierijkdom van de magnetische
 bekleding van invloed op de mate van zoutvorming. Zo
 is de zoutvorming bij toepassing van een polyurethaan
 bindmiddel, vanwege de geringere poreuziteit, duidelijk
 minder dan bij toepassing van vinylchloride-vinylacetaat
 copolymeer als bindermateriaal.

Alhoewel door een geschikte keuze van bind-
 middel en apolaire hulpstoffen de zoutvorming onder
 vochtige omstandigheden onderdrukt en vertraagd kan wor-
 den, blijft het risico van zoutvorming vooral op wat
 langere termijn bestaan.

Bij de in de aanhef genoemde methode voor
 de vervaardiging van een magnetisch pigment wordt uitge-
 gaan van een waterige dispersie van γ -Fe₂O₃ deeltjes.
 Een dergelijke dispersie kan op een gebruikelijke wijze
 worden verkregen uit elementair ijzer of uit anorganische
 ijzerzouten zoals ferrosulfaat of ferrochloride en heeft
 al naar gelang de gekozen bereidingswijze een zuur of
 alkalisch karakter. Een geschikte methode voor de berei-

PHN 9363

ding van genoemde dispersie is het zogenaamde Camrasproces. Hierbij wordt een waterige zwavelzure oplossing van ferrosulfaat die verkregen is door elementair ijzer in zwavelzuur op te lossen, alkalisch gemaakt door toevoeging van bijvoorbeeld natronloog. Hierbij worden in de oplossing kristalkiemen van α -FeOOH (goethit) gevormd. De kiemoplossing wordt door toevoeging van zwavelzuur en ijzer aangezuurd en men laat in het verkregen zuur milieu een groei van goethitkristallen op de kiemen plaatsvinden. De goethit wordt afgescheiden met water en eventueel bij verhoogde temperatuur gedroogd. Door reductie met waterstof bij een temperatuur van globaal 300-400°C wordt het goethit omgezet in magnetit (Fe_3O_4) dat door oxidatie met lucht bij verhoogde temperatuur van omstreeks 250°C wordt omgezet in het magnetische γ - Fe_2O_3 pigment. Het pigment heeft een zuur karakter met een pH-waarde die over het algemeen varieert van 2-5. Een met metalen gedoteerd pigment van γ - Fe_2O_3 wordt verkregen door toevoeging van zouten van de gewenste metalen zoals bijvoorbeeld cobalt- of zinksulfaat aan het genoemde zwavelzure reactiemedium of aan de goethitkristallen.

Een alkalisch reagerend pigment van γ - Fe_2O_3 deeltjes kan volgens het zogenaamde alkalische proces worden verkregen. Hiertoe wordt evenals bij het Camras proces een zwavelzure oplossing van ferrosulfaat alkalisch gemaakt door toevoeging van met name natronloog. Er ontstaan goethitkiemen. De alkaliteit van de kiemoplossing wordt verminderd door toevoeging van zwavelzuur en extra ferrosulfaat oplossing. Het reactiemilieu blijft evenwel alkalisch en in dit milieu laat men een groei van goethitkristallen plaatsvinden. Het verkregen alkalisch reagerende goethit wordt op dezelfde wijze als bij het Camras proces omgezet in γ - Fe_2O_3 pigment dat een alkalisch karakter met een pH-waarde van omstreeks 8-9 heeft.

Het γ - Fe_2O_3 pigment wordt in water gedisper-

PHN 9363

geerd, vervolgens uit de waterige dispersie agescheiden door filtratie of decantering, gewassen met water en gedroogd bij een temperatuur van maximaal 150-200°C.

Volgens het eerder genoemde Duitse Offenlegungs-
 5 schrift 2.054.254 wordt het afgefiltreerde γ -Fe₂O₃ pigment gedurende lange tijd met warm water gewassen. Zo blijkt uit de uitvoeringsvoorbeelden dat gedurende vijf uren met water van 90-100°C werd gewassen. Een dergelijk wasproces is vanzelfsprekend erg kostbaar
 10 en leidt bovendien niet tot optimale resultaten omdat het uitgewassen en gedroogde pigment een te hoge zoutbelasting van op het oppervlak electrostatisch gebonden zouten heeft waardoor bij verwerking van het pigment in registratieelementen het eerder genoemde bezwaar
 15 van zoutafzetting optreedt.

Een verder bezwaar van de bekende methode is dat het afscheiden van de γ -Fe₂O₃ deeltjes uit de waterige dispersie een tijdrovend en moeizaam proces is.

De dispersie is een grotendeels kolloidale
 20 oplossing welke bij filtratie aanvankelijk door het filter loopt. Tijdens het filtratieproces wordt geleidelijk een filterkoek van grovere deeltjes opgebouwd welke filtratie van de kleinere kolloidale deeltjes mogelijk maakt. Men heeft dan eigenlijk te maken met een
 25 dichtgeslibt filter. De filtratie verloopt langzaam en men verliest nogal wat materiaal voordat de filterkoek is opgebouwd.

Door toevoeging van een netvormig polymeer bind-
 middel zoals polyacrylamide kan een uitvlokken van de
 30 af te scheiden deeltjes worden bewerkstelligd en men kan daarmee een goed verlopend filtratieproces realiseren. Gebleken is evenwel dat het vlokmiddel ook bij verhitting zoals uitgevoerd bij het droogproces, niet geheel verdwijnt uit het pigment. In het eindprodukt bevinden
 35 zich organische resten zoals koolstofresten afkomstig van het vlokmiddel. Dergelijke verontreinigingen hebben een duidelijk kwaliteitsverminderend effect op

PHN 9363

de eigenschappen van het magnetisch γ - Fe_2O_3 pigment.

De uitvinding verschaft een werkwijze van de in de aanhef genoemde soort welke voormelde bezwaren niet vertoont en hierdoor gekenmerkt is dat aan de waterige dispersie een wateroplosbaar ammoniumzout wordt toegevoegd dat bij het toegepaste droogproces als zodanig of na ontleding vervluchtigt.

Door toevoeging van het wateroplosbaar ammoniumzout aan de waterige dispersie van de γ - Fe_2O_3 deeltjes, vlokken de deeltjes gemakkelijk uit en kunnen zonder verlies op eenvoudige wijze uit de dispersie worden afgescheiden door filtratie of indien gewenst door bijvoorbeeld decantering. Voorts worden de aan het oppervlak van de kristallen aanwezige zouten vervangen door het in een relatief grote hoeveelheid aangeboden ammoniumzout dat bij het toegepaste droogproces vervluchtigt hetzij als zodanig of na ontleding. Er wordt een zuiver γ - Fe_2O_3 pigment verkregen dat geen of slechts zeer weinig geadsorbeerde zouten bevat. Zo bleek uit proefnemingen dat het zoutgehalte van het pigment kleiner is dan 0,1 gew.%, zoals bijvoorbeeld 0,03 gew.%.

Indien wordt uitgegaan van een zuur reagerende dispersie van γ - Fe_2O_3 deeltjes wordt in een voorkeursvorm van de werkwijze volgens de uitvinding behalve het ammoniumzout tevens een wateroplosbare base toegevoegd aan de dispersie.

Voor dit doel kunnen alkalimetaalhydroxyden zoals NaOH of KOH worden toegepast. De voorkeur gaat uit naar de toepassing van NH_3 . De hoeveelheid toegevoegde base is niet aan nauwe grenzen gebonden. Bij voorkeur wordt zoveel toegevoegd dat de pH van de dispersie zonder ammoniumzout, de waarde van 6-9 verkrijgt.

Gemeend wordt dat de met de werkwijze volgens de uitvinding bereikte gunstige resultaten althans gedeeltelijk verband houden met de door Aanvraagster ontwikkelde veronderstelling dat door toevoeging van het ammoniumzout of ammoniumzout en base aan de waterige dispersie,

790 14 37

PHN 9363

de γ - Fe_2O_3 deeltjes het isoelectrisch punt benaderen of bereiken. Hierdoor zal de electrostatische binding met de op het oppervlak van de deeltjes aanwezige zouten sterk verminderen zodat uitwisseling kan plaatsvinden met het aangeboden ammoniumzout. In dit verband wordt opgemerkt, dat in de uitgangsdispersie de γ - Fe_2O_3 deeltjes een duidelijke elektrische lading vertonen en wel een positieve lading indien sprake is van een zuur reagerende dispersie en een negatieve lading bij een alkalisch reagerende dispersie. Om de deeltjes zullen relatief sterk gebonden schillen van ionen en tegenionen afkomstig van de aanwezige zouten worden gevormd waarbij het deeltje tevens een duidelijk kolloidaal karakter verkrijgt. Gemeend wordt dat door de maatregel volgens de uitvinding deze deeltjesstructuur doorbroken wordt.

In een verdere voorkeursvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt aan het waswater tevens een ammoniumzout zoals vermeld is in conclusie 1, toegevoegd.

Met deze maatregel wordt bereikt dat de eventueel nog aan het oppervlak van de deeltjes aanwezige andere zouten vervangen worden door het ammoniumzout. Gemeend wordt dat vooral ook bij dit wasproces de deeltjes zich nabij het isoelektrische punt bevinden zodat een effectieve uitwisseling van nog resterende andere zouten met het ammoniumzout kan plaatsvinden. Voorts wordt bereikt dat normaal waswater dat wil zeggen niet-gedeïoniseerd waswater van normale omgevingstemperatuur kan worden gebruikt.

De hoeveelheid toegepast ammoniumzout is niet aan nauwe grenzen gebonden. Goede resultaten worden bereikt wanneer per 100 g pigment, 1-2 g ammoniumzout worden toegepast.

Voorbeelden van bruikbare ammoniumzouten zijn laagmoleculaire organische zouten zoals trimethylammoniumacetaat en triethanolammoniumacetaat.

Een zeer geschikt ammoniumzout is een van een

790 14 37

PHN 9363

zwak zuur afgeleid ammoniumzout. Dit geldt men name voor de zouten ammoniumacetaat, ammoniumoxalaat, ammoniumcarbonaat of mengsels ervan. Vooral toepassing van ammoniumacetaat leidt tot uitstekende resultaten.

5 De uitvinding heeft tevens betrekking op een magnetisch registratieëlement dat een drager bevat en een daarop aangebrachte magnetische bekleding, welke een bindmiddel bevat en een daarin onder toepassing van een dispersiemiddel fijn verdeeld pigment van γ -Fe₂O₃ 10 deeltjes die met metalen gedoteerd kunnen zijn en hierdoor gekenmerkt is dat de deeltjes geen of nagenoeg geen aan het oppervlak van de deeltjes elektrostatisch gebonden zouten bevatten, waarbij de deeltjes verkregen zijn door toepassing van de werkwijze zoals hierboven is 15 aangegeven.

De vervaardiging van het registratieëlement volgens de uitvinding kan geschieden op een wijze zoals is aangegeven in het begin van de beschrijvingsinleiding. Geschikte bindmiddelen, dispergeermiddelen 20 en eventuele hulpstoffen zoals antistatische middelen en smeermiddelen zijn eveneens op de eerste pagina's van de beschrijvingsinleiding genoemd, waaraan nog kan worden toegevoegd dat de hoeveelheid pigment in de magnetische bekleding van het registratieëlement circa 25 60-80 gew.% bedraagt berekend op het totale gewicht van de magnetische bekleding. De hoeveelheid dispergeermiddel is ongeveer 0,5-6 gew.% berekend op de hoeveelheid pigment. De hulpstoffen zoals smeermiddel worden toegepast in hoeveelheden van ongeveer 0,1-10 gew.% berekend 30 op de hoeveelheid bindmiddel.

Het registratieëlement volgens de uitvinding heeft het eerder genoemde voordeel van een uitstekend duurbedrag onder vochtige omstandigheden. Dit geldt ook bij toepassing van sterk hydrofiele bindmiddelen 35 en in het bijzonder van het bindmiddel vinylchloride-vinylacetaat copolymeer waarbij een relatief sterke vochtcondensatie plaatsvindt, alsmede bij toepassing

PHN 9363
 van een relatief hoog gehalte van omstreeks 70-80 gew.%
 pigment waarbij een relatief hoge poreuziteit van de
 magnetische bekleding optreedt.

De uitvinding wordt met behulp van de volgen-
 de uitvoeringsvoorbeelden nader toegelicht.

Uitvoeringsvoorbeelden:

1. Aan 1 liter van een waterige dispersie welke
 250 g van een volgens het alkalisch proces vervaardigd
 pigment van γ -Fe₂O₃ deeltjes bevatten en een pH-waarde
 van 8,0 bezat, werden 5 g ammoniumacetaat onder roeren
 toegevoegd. De zuurgraad liep hierbij op tot een waarde
 van 6,9. De dispersie werd gedurende een half uur
 nageroerd waarbij het pigment vrijwel direct uitvlokte.
 Het pigment werd zonder materiaalverlies over een
 10 μ m filter gefiltreerd en op het filter gewassen met
 tweemaal 1 l niet-gedeïoniseerd water met een hardheid
 van 7. Aan het waswater waren per liter 29 ammoniumacetaat
 toegevoegd. De temperatuur van het waswater bedroeg
 20°C. Na het uitwasproces werd het pigment van het filter
 verwijderd en bij een temperatuur van 140°C aan de lucht
 gedroogd.

Volgens de gangbare methode werd een verge-
 lijkingspigment van γ -Fe₂O₃ deeltjes vervaardigd door
 1 l. van voornoemde waterige dispersie met pH=8 en met
 250 g pigment te filtreren over een 10 μ m filter. De
 filtratie verliep uitermate moeizaam en leverde een
 significant materiaalverlies op. Het pigment werd op
 het filter gewassen met tweemaal 1 l. gedeïoniseerd water
 van 90°C. Het pigment werd van het filter verwijderd
 en aan de lucht bij 140°C gedroogd.

Zowel het volgens de uitvinding vervaardigde
 pigment als het vergelijkingspigment werden als volgt
 tot een magneetband verwerkt.

In een glasparelmolen met glasparels van 1 mm
 diameter werden de volgende ingredienten gebracht:

790 14 37

PHN 9363

98,5 gew.delen pigment

3,0 gew.delen fosforzure ester (handelsnaam Gafac RM 710)

1,2 gew.delen Al_2O_3

150 gew.delen van een 20%-ige oplossing van vinylchloridevinylacetaat copolymeer in een mengsel van 15 vol. delen methylethylketon, 35 vol.delen methyilisobutylketon en 50 vol. delen toluen, alsmede

100 gew.delen van een mengsel van 15 vol. delen methylethylketon, 35 vol.delen methyilisobutylketon en

10 50 vol. delen toluen.

Het mengsel van ingredienten werd gedurende 2 uren geroerd en gemalen, afgelaten uit de parelmolen, gefiltreerd door een cellulose-asbest filter en gelijkmatig aangebracht op een dragerband van polyester. Het 15 samenstel van drager en bekleding werd gedroogd en gekalandeerd waarbij een laagdikte van de bekleding van 6 μ werd verkregen.

De aldus vervaardigde magneetband werd voorzien van een geluidssignaal van 3,1 kHz en vervolgens 20 bij een temperatuur van 30°C en een relatieve vochtigheid van 90% afgespeeld op de gebruikelijke afspeelapparatuur, waarbij de band met een snelheid van 4,75 cm/sec. langs een weergavekop werd gevoerd. Het aantal passages van de band langs de weergavekop bedroeg 2 per uur. 25 Het afgegeven signaal werd op een schrijver (recorder) uitgeschreven.

30 Gebleken is dat de magneetband waarin het vergelijkingspigment was verwerkt, na dertig passages van de band langs de weergavekop een duidelijk op de recorder waarneembaar signaalverlies vertoonde. De magneetband waarin het volgens de uitvinding vervaardigde pigment was toegepast vertoonde na honderd passages van de band langs de weergavekop nog geen enkel signaalverlies.

35 2. In 2 l. van een waterige dispersie welke 400 g van een volgens het Camras proces vervaardigd pigment van $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deeltjes bevatte en een pH-waarde

790 14 37

PHN 9363
 van 3,0 vertoonde, werd onder roeren ammoniakgas ingeleid tot een pH-waarde van 8 was bereikt. Aan de dispersie werden 6 g. ammoniumacetaat toegevoegd en het geheel gedurende één uur nageroerd waarbij het pigment vrijwel
 5 direkt uitvlokte. Het pigment kon zonder materiaalverlies over een 10 μ m filter worden afgefiltreerd en werd vervolgens tweemaal met drie liter water van 20°C gewassen. Het waswater bevatte 1 g. ammoniumacetaat per liter. Het pigment werd van het filter verwijderd en bij 130°C
 10 aan de lucht gedroogd.

Een vergelijkingspigment werd vervaardigd door 2 l. van bovenvermelde zure dispersie met een pH van 3,0 over een 10 μ m filter te filtreren. De filtratie verliep moeizaam vanwege het koolloidale karakter van de dispersie en resulteerde in een significant
 15 materiaalverlies. Het pigment werd tweemaal met 3 l. gedeïoniseerd water van 90°C gewassen en bij een temperatuur van 130°C aan de lucht gedroogd.

Zowel het volgens de uitvinding vervaardigde pigment als het vergelijkingspigment werden op een wijze zoals in voorgaand uitvoeringsvoorbeeld is beschreven, verwerkt tot een magneetband welke vervolgens op de in uitvoeringsvoorbeeld 1 aangegeven wijze werd getest. Gebleken is dat de met het vergelijkingspigment vervaar-
 25 digde magneetband, na 10 passages van de band langs de weergavekop, een zodanige signaalverslechtering vertoonde dat dit niet meer op de schrijver kon worden geregistreerd. De magneetband welke het volgens de uitvinding vervaardigde pigment bevatte, vertoonde na 100
 30 passages van de band langs de weergavekop, nog geen waarneembaar signaalverlies.

CONCLUSIES:

1. Werkwijze voor de bereiding van een magnetisch pigment van γ -Fe₂O₃ deeltjes die met metalen gedoteerd kunnen zijn, waarbij de deeltjes uit een waterige dispersie worden afgescheiden, met water gewassen en gedroogd

PHN 9363

met het kenmerk, dat aan de waterige dispersie een water-oplosbaar ammoniumzout wordt toegevoegd dat bij het toegepaste droogproces als zodanig of na ontleding vervluchtigt.

- 5 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat aan de waterige zuurreagerend dispersie behalve het wateroplosbare ammoniumzout tevens een wateroplosbare base wordt toegevoegd.
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat aan het waswater tevens een ammoniumzout zoals vermeld is in conclusie 1 wordt toegevoegd.
- 15 4. Werkwijze volgens conclusie 1 of 3, met het kenmerk, dat per 100 g pigment, 1-2 g van het ammoniumzout wordt toegepast.
- 20 5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een van een zwak zuur afgeleid ammoniumzout wordt toegepast.
- 25 6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat ammoniumacetaat, ammoniumoxalaat of ammoniumcarbonaat wordt toegepast.
- 30 7. Magnetisch registratieëlement dat een drager bevat en een daarop aangebrachte magnetische bekleding welke een bindmiddel bevat en een daarin onder toepassing van een dispersiemiddel fijn verdeeld pigment van γ -Fe₂O₃ deeltjes die met metalen gedoteerd kunnen zijn, met het kenmerk, dat de deeltjes geen of nagenoeg geen aan het oppervlak van de deeltjes elektrostatisch gebonden zouten bevatten, waarbij de deeltjes verkregen zijn door toepassing van de werkwijze zoals is aangegeven in één van de voorgaande conclusies.

790 14 37