



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 105 110 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
11.11.87

(51) Int. Cl. : **H 01 F 1/06, B 22 F 9/22,**
B 22 F 1/00

(21) Anmeldenummer : **83107240.0**

(22) Anmeldetag : **23.07.83**

(54) Verfahren zur Herstellung nadelförmiger, im wesentlichen aus Eisen bestehender ferromagnetischer Metallteilchen.

(30) Priorität : **31.07.82 DE 3228669**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
11.04.84 Patentblatt 84/15

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 11.11.87 Patentblatt 87/46

(84) Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB NL

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 024 694
DE-A- 2 731 845
FR-A- 2 404 289
US-A- 4 262 037

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

(72) Erfinder : **Steck, Werner, Dr.**
Auerstrasse 4
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Rudolf, Peter, Dr.**
Wiesenstrasse 1
D-6708 Neuhausen (DE)
Erfinder : **Sarnecki, Wilhelm, Dr.**
Wooogstrasse 48
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder : **Loeser, Werner, Dr.**
Klagenfurter Strasse 16
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Kovacs, Jenoe, Dr.**
Kantstrasse 9
D-6717 Hessheim (DE)
Erfinder : **Jakusch, Helmut, Dr.**
Lorscher Ring 6c
D-6710 Frankenthal (DE)

EP 0 105 110 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung nadelförmiger, im wesentlichen aus Eisen bestehenden ferromagnetischen Metallteilchen durch Reduktion von nadelförmigem, mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehenen Eisen(III) oxidhydroxid oder dem daraus durch Entwässern erhaltenen Eisen(III) oxid mittels zersetzlicher organischer Verbindungen und Wasserstoff.

- 5 Nadelförmige ferromagnetische Metallteilchen sind wegen ihrer hohen Sättigungsremanenz und hohen Koerzitivfeldstärke von besonderem Interesse für die Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern.

Es ist bekannt, Eisenteilchen durch Reduktion feinverteilter nadelförmiger Eisenverbindungen, wie z. B. der Oxide, mit Wasserstoff oder einem anderen gasförmigen Reduktionsmittel herzustellen. Damit die
10 Reduktion mit einer für die Praxis geeigneten Geschwindigkeit stattfindet, muß sie bei Temperaturen von über 300 °C durchgeführt werden. Dies bringt jedoch die Schwierigkeit mit sich, daß die gebildeten Metallteilchen sintern. Dadurch entspricht die Teilchenform nicht mehr derjenigen, wie sie zum Erreichen der vorgegebenen magnetischen Eigenschaften erforderlich ist.

- Zur Verminderung der Reduktionstemperatur wurde bereits vorgeschlagen, durch Aufbringen von
15 Silber oder Silberverbindungen auf die Oberfläche von feinverteiltem Eisenoxid die Reduktion zu katalysieren (DE-A-20 14 500). Ebenso ist die Behandlung des Eisenoxids mit Zinn(II)-chlorid beschrieben worden (DE-A-19 07 691).

Auch konnten Versuche, die zu reduzierenden Eisenoxide mit einer Oberflächenüberzugsschicht zu versehen, um die durch die erforderliche Reduktionstemperatur eintretende Sinterung der einzelnen
20 Teilchen zu verhindern, wie z. B. in den DE-A-24 34 058, 24 34 096, 26 46 348, 27 14 588, EP-A-24 694 und FR-A-24 04 289 beschrieben, nicht voll befriedigen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung nadelförmiger, im wesentlichen aus Eisen bestehender ferromagnetischer Metallteilchen bereitzustellen, mit welchem sich auf einfache Weise ausgeprägt formanisotrope Teilchen erhalten lassen, welche sich durch eine hohe Feinteiligkeit,
25 eine enge Teilchengrößenverteilung und eine hohe Koerzitivfeldstärke auszeichnen.

Es wurde nun gefunden, daß sich nadelförmige, im wesentlichen aus Eisen bestehende ferromagnetische Metallteilchen durch Reduktion von nadelförmigem, mit einem formstabilisierendem Oberflächenüberzug versehenen Eisen(III) oxidhydroxid oder dem daraus durch Entwässern erhaltenen Eisen(III) oxid, auf welche zusätzlich zersetzliche organische Verbindungen aufgebracht sind gemäß der Aufgabe
30 herstellen lassen, wenn das so vorbehandelte Eisen(III) oxidhydroxid oder Eisen(III) oxid in einer ersten Stufe in einer Inertgasatmosphäre bei einer Temperatur zwischen 270 und 650 °C zu FeO_x mit Werten für x von 1,33 bis 1,44 und in einer zweiten Stufe mittels Wasserstoff bei einer Temperatur zwischen 270 und 450° zum Metall reduziert wird.

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren ist Eisen(III) oxidhydroxid in Form von α -
35 FeOOH und γ - FeOOH in einer Mischung aus 80 bis 100 % α - FeOOH und 0 bis 20 % γ - FeOOH oder 70 bis 100 % γ - FeOOH und 0 bis 30 % α - FeOOH geeignet. Die entsprechenden Eisen(III) oxidhydroxide weisen zweckmäßigerweise eine Oberfläche nach BET von mindestens 20 und bis zu 120 m^2/g auf, die mittlere Teilchenlänge beträgt zwischen 0,10 und 1,5 μm bei einem Längen-zu-Dickenverhältnis von mindestens 5, zweckmäßigerweise 8 bis 40. In gleicher Weise lassen sich auch die aus den genannten Eisen(III)
40 oxidhydroxiden durch Entwässern bei mehr als 250 °C gewonnenen Eisen(III) oxide einsetzen. Zum Herstellen von Metallteilchen, welche neben Eisen weitere Legierungsbestandteile, wie Kobalt, Nickel und/oder Chrom, enthalten, werden als Ausgangsstoffe in bekannter Weise entsprechend modifizierte Eisenoxide herangezogen.

Diese Eisen(III) oxidhydroxide oder Eisen(III) oxide werden nun in bekannter Weise mit einem
45 formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehen, welcher am Erhalt der äußeren Form während der weiteren Umarbeitungsschritte mitwirkt. Hierzu geeignet ist z. B. die Behandlung der Eisen(III) oxidhydroxide oder -oxide mit einem Erdalkaliation und einer Carbonsäure bzw. einer anderen organischen Verbindung, welche mindestens zwei zur Chelatbildung mit dem Erdalkaliation befähigte Gruppierungen besitzt. Diese Verfahren sind in den DE-A-24 34 058 und 24 34 096 beschrieben.

Ebenso bekannt und in der DE-A-26 46 348 ausgeführt ist die formstabilisierende Ausrüstung der
50 Eisen(III) oxidhydroxide oder -oxide an ihrer Oberfläche mit hydrolysebeständigen Sauerstoffsäuren des Phosphors, deren Salze oder Ester und aliphatischen ein- oder mehrbasischen Carbonsäuren. Als hydrolysebeständige Substanzen kommen Phosphorsäure, lösliche Mono-, Di- oder Triphosphate wie Kalium-, Ammoniumdihydrogenphosphat, Dinatrium- oder Dilithium-ortho-phosphat, Trinatriumphosphat, Natriumpyrophosphat und Metaphosphate, wie Natriummetaphosphat, in Frage. Die Verbindungen
55 können allein oder in Mischung untereinander angewandt werden. In vorteilhafter Weise lassen sich die Ester der Phosphorsäure mit aliphatischen Monoalkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. tert.-Butylester der Phosphorsäure einsetzen. Carbonsäuren im Rahmen des Verfahrens sind gesättigte oder auch ungesättigte aliphatische Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen und bis zu 3 Säuregruppen, wobei
60 ein oder mehrere Wasserstoffatome der aliphatischen Kette durch Hydroxy- oder Aminoreste substituiert sein können. Besonders geeignet sind Oxidi- und Oxitricarbonsäuren, wie Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Weitere im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete formstabilisierende

Ausrüstungen sind die bekannten Oberflächenüberzüge mit Zinnverbindungen (DE-C-19 07 691) oder mit Silicaten bzw. SiO_2 (JP-A-121 799/77 und JP-A-153 198/77).

Auf die so ausgerüsteten Eisen(III) oxidhydroxide oder -oxide werden nun zersetzliche organische Verbindungen aufgebracht.

- 5 Als organische Verbindungen eignen sich alle organischen Stoffe, die im Temperaturbereich zwischen 270 und 650 °C in Gegenwart der Eisenoxidhydroxide bzw. Eisenoxide zersetzlich sind. So eignen sich hierfür u. a. längerkettige Carbonsäuren und ihre Salze, Amide langkettiger Carbonsäuren, langkettige Alkohole, Stärke, Öle, Polyalkohole, Wachse, Paraffine und polymere Stoffe wie z. B. Polyethylen. Ein hoher Siedepunkt oder Sublimationspunkt ist vorteilhaft, um Verluste an organischem
- 10 Stoff vor dem Einsetzen der Reduktionswirkung zu vermeiden.

- Zur Ausrüstung mit dem organischen Reduktionsmittel werden die Eisen(III) oxidhydroxide bzw. -oxide mit den festen oder flüssigen organischen Stoffen mechanisch vermischt oder in einer geeigneten Lösung oder Suspension der Substanz damit überzogen. Formstabilisierung und Aufbringung der organischen Substanz können auch gleichzeitig oder unmittelbar nacheinander, z. B. in einer wäßrigen
- 15 Suspension der Teilchen erfolgen. Desgleichen können die organischen Verbindungen auch schon beim oder vor dem Kristallwachstum der Eisen(III) oxidhydroxide zugegen sein. Hierzu wird die organische Substanz bereits zu Beginn der FeOOH -Synthese, also z. B. vor der Fällung von Fe(OH)_2 hinzugefügt. Auch die Zugabe nach beendeter Keimbildung oder während oder nach der Wachstumsstufe ist geeignet. In diesen Fällen erfolgt die Bildung des formstabilisierenden Oberflächenüberzugs nachträglich in der
- 20 wäßrigen Suspension der Teilchen oder nach dem Aufschlännen des von anorganischen Salzen befreiten Filterkuchens in Wasser. Im allgemeinen sind Kohlenstoffgehalte von 0,5 bis 20 Gew.-% bezogen auf FeOOH oder Fe_2O_3 ausreichend.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer ersten Stufe das mit einem Oberflächenüberzug versehene Eisen(III) oxidhydroxid oder -oxid mittels der organischen zersetzlichen
- 25 Verbindung unter Inertgas, üblicherweise Stickstoff, bei Temperaturen zwischen 270 und 650 °C zu FeO_x mit Werten für x von 1,33 bis zu 1,44 reduziert. In einer sich unmittelbar daran anschließenden zweiten Stufe wird dann das FeO_x mit Wasserstoff bei 270 bis 450 °C zum Metall reduziert.

- Die Reduktionen und gegebenenfalls die Entwässerung von FeOOH zu Fe_2O_3 vor und bei Beginn der Reduktion läßt sich sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich z. B. in jeweils eigenem Reaktor,
- 30 durchführen. Abhängig von der Anzahl und der Art der zur Verfügung stehenden Reaktoren, z. B. Drehrohr- oder Wirbelbettechnik, der Art des Einsatzproduktes, z. B. FeOOH oder Fe_2O_3 , und des Reduktionsverfahrens können dabei Gleich- oder Gegenstromfahrweise von Feststoffen und Gas- bzw. Dampfströmen zur Anwendung gelangen. Weiterhin kann die organische Reduktion zu FeO_x bei manchen organischen Reduktionsmitteln gleichzeitig mit der Entwässerung von FeOOH und an gleicher
- 35 Stelle des Reaktors oder im Falle einer kontinuierlichen Fahrweise die Entwässerung zu Fe_2O_3 und die organische Reduktion zu FeO_x in einem Reaktor jedoch durch Zugabe der organischen Substanz an passender Stelle des Reaktors örtlich getrennt stattfinden.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden, ferromagnetischen Metallteilchen besitzen noch weitgehend die von den Ausgangsstoffen herrührende Gestalt und sie sind trotz der vorangegangenen Umwandlungsreaktion einheitlich und
- 40 entsprechend dem Ausgangsmaterial besonders feinteilig. Dadurch bedingt zeichnen sie sich hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften, wie der Koerzitivfeldstärke und vor allem der Remanenz durch hohe Werte aus. Die hohe Rechteckigkeit der Hystereseschleife weist auf eine durch die einheitliche Gestalt bedingte enge Schaltfeldstärkenverteilung hin.

- Derartige Metallteilchen eignen sich in hervorragender Weise als magnetische Materialien für die Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern. Zweckmäßigerweise werden diese Stoffe jedoch
- 45 vor ihrer Weiterverarbeitung passiviert. Hierunter versteht man das Umhüllen der Metallteilchen mit einer Oxidschicht durch kontrollierte Oxidation, um die durch die große freie Oberfläche der kleinen Teilchen bedingte Pyrophorität zu beseitigen. Beispielsweise wird dies durch Überleiten eines Luft/Stickstoff-Gemisches über das Metallpulver erreicht. Die Passivierung kann auch durch Benetzen der Pigmente mit organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Sauerstoff oder mit anderen bekannten Oxidations-
- 50 und/oder Beschichtungsverfahren vorgenommen werden.

- Eingesetzt zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträger lassen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Metallteilchen besonders leicht magnetisch orientieren.
- 55 Außerdem sind wichtige elektroakustische Werte, wie Tiefen- und Höhenaussteuerbarkeit, sowie wegen der Feinteiligkeit des Materials insbesondere das Rauschen verbessert.

- Die vorliegende Erfindung wird anhand folgender Versuche beispielhaft erläutert. Die magnetischen Werte der Proben wurden mit einem Schwingmagnetometer bei einem magnetischen Feld von 160 kA/m oder nach Vormagnetisierung im Impulsmagnetisierer in einem Schwingmagnetometer gemessen. Die
- 60 Werte der Koerzitivfeldstärke, H_c , gemessen in kA/m, wurden bei den Pulvermessungen auf eine Stopfdichte von $\delta = 1,6 \text{ g/cm}^3$ bezogen. Spezifische Remanenz (M_r/δ) und Sättigung (M_m/δ) sind jeweils in nTm³/g angegeben.

Beispiel 1

- In einem Drehkolben wurden 20 g eines mit Oxalsäure/Phosphorsäure ausgerüsteten γ -FeOOH (0,87 Gew.% PO_4^{3-} , 0,08 Gew.% C aus Oxalsäure) mit 4 ml Olivenöl versetzt und 15 Minuten lang im Stickstoffstrom auf 370 °C erhitzt. Das resultierende Material hatte die Zusammensetzung $\text{FeO}_{1,34}$. Nun wurden 10 g des $\text{FeO}_{1,34}$ bei 350 °C im Wasserstoffstrom innerhalb von 8 Stunden zum Metall reduziert.

Vergleichsversuch 1

- Ein gemäß Beispiel 1 mit Oxalsäure/Phosphorsäure ausgerüstetes γ -FeOOH wurde direkt mit Wasserstoff wie in Beispiel 1 angegeben reduziert. Die Koerzitivfeldstärke des pyrophoren Materials betrug 63,1 kA/m.

Vergleichsversuch 2

- Ein γ -FeOOH mit einer spezifischen Oberfläche von 30 m²/g wurde entsprechend den Angaben in der DE-AS 19 07 691 durch Neutralisation der sauren SnCl_2 -haltigen wäßrigen Suspension der Teilchen mit einem Zinnoxidüberzug versehen. Die Zinnmenge betrug 1 Gew.% bezogen auf FeOOH. Anschließend daran wurde in derselben Dispersion durch Zugabe von Olivenöl noch ein Überzug aus 3 Gew.% Olivenöl erzeugt. Das so ausgerüstete FeOOH wurde 7 Stunden bei 370 °C in einem Wasserstoffstrom (30 NI/h) zum Metall reduziert. Die Meßergebnisse des pyrophoren Materials (py) sowie eines mit Aceton unter Luftzutritt passivierten Materials (pa) sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2

- Es wird wie in Vergleichsversuch 2 beschrieben verfahren, jedoch wird das mit Zinnoxid/Olivenöl ausgerüstete Material zuerst innerhalb von 30 Minuten im Stickstoffstrom bei 520 °C zu $\text{FeO}_{1,33}$ und erst dann wie in Vergleichsversuch 2 mit Wasserstoff zum Metall reduziert und passiviert. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	H_c [kA/m]	M_m/δ [nTm ³ /g]	S_{N_2} [m ² /g]
Vergl. Vers. 2 (py)	65,0	89	23,8
Vergl. Vers. 2 (pa)	69,5	70	
Beispiel 2 (py)	68,4	90	28,5
Beispiel 2 (pa)	75,7	65	

Vergleichsversuch 3

- Ein Gemenge aus α -FeOOH mit einem Anteil von 13 Gew.% γ -FeOOH und einer Oberfläche S_{N_2} von 77,3 m²/g, hergestellt nach DE-OS 15 92 398, wurde in Wasser dispergiert. Dann wurden 1,5 Gew.% H_3PO_4 und 4 Gew.% Olivenöl der Suspension unter weiterem intensiven Rühren zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 20 min nachdispergiert, filtriert und der Filterkuchen bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Dieses Material wurde anschließend im Wasserstoffstrom bei 350 °C während 8 Stunden zum Metall reduziert. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 3

- Es wird wie in Vergleichsversuch 3 beschrieben verfahren, jedoch wird das mit Phosphorsäure/Olivenöl ausgerüstete Material zuerst im Stickstoffstrom bei 470 °C in 30 Minuten zum $\text{FeO}_{1,33}$ und dann wie angegeben zum Metall reduziert. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	160 kA/m M_m/δ	M_r/δ	Impuls H_c	S_{N_2} [m ² /g]
Vergl. Vers. 3	166	95	61,1	30,9
Beispiel 3	144	96	70,5	42,2

Beispiel 4

- 5 kg γ -FeOOH ($S_{N_2} = 31 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden in einer 60 l-Kanne in 40 l Wasser suspendiert. 100 g H_3PO_4

und 150 g Olivenöl wurden in 4 l Wasser aufgerührt und der Suspension unter intensivem Rühren zugegeben. Danach wurde die Suspension durch eine Intensivmühle mit einem Durchsatz von 80 kg/h gepumpt. Die so erhaltene Suspension wurde abfiltriert und bei 130 °C getrocknet (γ -FeOOH mit 1,8 % PO_4 und 1,3 % C). Das so ausgerüstete FeOOH wurde dann im Stickstoffstrom bei 475 °C zu $\text{FeO}_{1,35}$ reduziert und anschließend im Wirbelbett mittels Wasserstoff bei 340 °C zum Metall reduziert. Die spezifische Oberfläche der Metallteilchen beträgt 26,6 m²/g. Die magnetischen Werte der mit Aceton/Luft passivierten Probe sind bei 160 kA/m : $H_c = 69,2$; $M_r = 62$; $M_m = 112$ und im Impulsmagnetometer : $H_c = 77,0$; $M_r = 79$.

10

Beispiel 5

40 kg α -FeOOH ($S_{N_2} = 50 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden in einem 1 m³-Kessel mit 700 l Wasser vermischt und 3 Stunden intensiv gerührt. Eine Mischung aus 50 l Wasser, 612 g 85 %ige Phosphorsäure und 1,2 kg Olivenöl wurde langsam zugegeben. Dann wurde noch 5 Stunden nachgerührt und anschließend abfiltriert und bei 120 °C an der Luft getrocknet. 4 kg derart ausgerüstetes α -FeOOH wurde nun im N_2 -Strom in einem diskontinuierlichen Drehrohrofen bei 475 °C zum $\text{FeO}_{1,33}$ reduziert (0,36 % PO_4 , 0,86 % C, $S_{N_2} = 38,7 \text{ m}^2/\text{g}$). Dieses $\text{FeO}_{1,33}$ wurde daraufhin in einem gerührten Festbett mit 8,25 Nm³/h H_2 bei 340 °C zum Metall reduziert und anschließend bei 40 °C mit einem N_2 /Luftgemisch stabilisiert. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

20

Beispiel 6

Es wurde wie in Beispiel 5 beschrieben verfahren jedoch wurde anstatt der Phosphorsäure/Olivenölzugabe eine Mischung von 761 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 1,2 kg Olivenöl der Suspension zugesetzt und nach Zugabe 2 Stunden Luft durchgeleitet. Die erste Stufe der Reduktion führte zu $\text{FeO}_{1,34}$ (1,2 % Sn, 0,13 % C) und die Reduktion zum Metall wurde bei 310 °C im Wirbelbett durchgeföhrt. Die Meßergebnisse an der mit einem Stickstoff/Luftgemisch bei 40 °C stabilisierten Probe sind in Tabelle 3 angegeben.

30

Tabelle 3

	Impulsmagnetometer		S_{N_2} [m ² /g]
	H_c	M_r/δ	
35 Beispiel 5	87,7	88	25
Beispiel 6	90,2	90	23,3

Beispiel 7

40

250 g γ -FeOOH ($S_{N_2} = 50,2 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden in 5 l Wasser 10 Minuten lang dispergiert, dann mit der Lösung von 23 g 15 %igem Wasserglas in 500 ml Wasser versetzt und noch 30 Minuten dispergiert. Der Festanteil wurde abfiltriert und 40 Stunden bei 80 °C/25 Torr getrocknet. 35 g davon wurden mit 1,1 g Polyethylen (Molekulargewicht 250 000) versetzt und in einem 250 ml Drehkolben in 37 Minuten auf 550 °C aufgeheizt. Nach dem Abkühlen auf 370 °C wurde die Probe 32 Stunden lang im Wasserstoffstrom reduziert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur 8 Stunden im Strom von 99 % N_2 und 1 % O_2 oberflächlich anoxidiert.

45

Das erhaltene Pulver zeigte im Impulsmagnetometer eine H_c von 87,3 [kA/m] und ein M_r/δ von 61 [nTm³/g].

50

Beispiel 8

Auf gleiche Weise wie in Beispiel 7 beschrieben wurden 250 g α -FeOOH ($S_{N_2} = 51,5 \text{ m}^2/\text{g}$) umgesetzt. Erhaltene Werte : $H_c = 93,9$ [kA/m] ; $M_r/\delta = 80$ [nTm³/g].

55

Beispiel 9

In einem Behälter wurden 3 kg α -FeOOH ($S_{N_2} = 52 \text{ m}^2/\text{g}$) in 60 l Wasser vordispergiert. Nach 15 Minuten wurden unter weiterem Rühren innerhalb 5 Minuten 42 ml einer 85 %igen H_3PO_4 und 30 g Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) — beide gelöst in zusammen 400 ml H_2O — eingebracht. Dann wurde weitere 15 Minuten dispergiert, anschließend filtriert und der Filterkuchen bei 130 °C getrocknet. Das ausgerüstete α -FeOOH wies folgende Eigenschaften auf (Probe A) : $S_{N_2} = 51,7 \text{ m}^2/\text{g}$; $\text{PO}_4^{3-} = 1,1 \text{ Gew.}\%$; C = 0,05 Gew.%.

60

Jeweils 80 g der Probe A wurden an der Luft bei verschiedenen Temperaturen entwässert (Proben B). Die Bedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

65

Probe	Dauer [Stunden]	Temperatur [°C]	S _{N2} im entwässerten Produkt [m ² /g]
B 1	7	250	99,2
B 2	1	500	44,0
B 3	1	700	25,2

40 g der entwässerten Produkte B 1, B 2 und B 3 wurden mit 3 Gew.% Stearinsäure gemischt, danach 1 Stunde bei 100 °C in einem Wärmeschrank gehalten. Anschließend wurden die Proben bei 360 °C in einem Stickstoffstrom von 10 NI/h innerhalb 30 Minuten zum FeO_{1,35} reduziert und dann ohne das FeO_{1,35} zu isolieren, direkt mit Wasserstoff bei 360 °C zum Eisen reduziert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Probe	H _c (= 1,6) kA/m	S _{N2} m ² /g
B 1	89,1	31,9
B 2	85,6	30,4
B 3	90,4	23,5

Beispiel 10

In den 1,8 l fassenden Mahltopf einer Laborrührwerkskugelmühle wurden 1 800 g Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 4 mm, 100 Teile der Metallteilchen gemäß Beispiel 4, 3 Teile Lecithin, 9 Teile eines Füllstoffs auf Silikatbasis, 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 1 500 U/min feingemahlen. Nach beendeter Dispergierung wurden der Dispersion 6,3 Teile einer 75 %igen Lösung eines Triisocyanats, gefertigt aus 3 Molen Toluyldiisocyanat und 1 Mol 1,1,1-Trimethylolpropan in Ethylacetat, hinzugefügt und weitere 15 Minuten gerührt. Nach dem Filtrieren der Dispersion wurde diese schichtförmig auf eine 12 µm dicke Polyethylenterephthalatfolie unter gleichzeitiger Ausrichtung der Magnetpartikel mittels eines Permanentmagneten aufgetragen. Nach dem Trocknen wurde die Magnetschicht durch Einwirkung warmer Stahlwalzen verdichtet und geglättet. Die resultierende Magnetschicht hat eine Schichtdicke von 4 µm. Die so hergestellten Magnetfolien wurden in 3,81 mm breite Magnetbänder geschnitten und anschließend getestet. Die Messung der magnetischen Eigenschaften wurde in einem Meßfeld von 160 kA/m durchgeführt, die Koerzitivfeldstärke H_c in [kA/m], remanente Magnetisierung M_r und Sättigungsmagnetisierung M_m in [mT] sowie der Richtfaktor R_f, die Remanenz längs/quer, angegeben. Bei den Aufzeichnungseigenschaften wurden der Ruhegeräuschspannungsabstand RG_A gegen das Bezugsband IEC IV und die Kopierdämpfung K₀ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Beispiel 11

Es wurde wie in Beispiel 10 beschrieben verfahren, jedoch wurden die gemäß Beispiel 5 erhaltenen Metallteilchen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Beispiel 12

Es wurde wie in Beispiel 10 beschrieben verfahren, jedoch wurden die gemäß Beispiel 6 erhaltenen Metallteilchen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Beispiel 13

Es wurde wie in Beispiel 10 beschrieben verfahren, jedoch wurden die gemäß Beispiel 7 erhaltenen Metallteilchen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

(Siehe Tabelle 5 Seite 7 f.)

Tabelle 5

	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13
5				
H _c	78,6	80,9	83,8	90,0
M _r	252	220	221	239
M _m	315	301	305	341
R _f	2,4	1,8	1,9	1,5
10 Ruhegeräuschspannungsabstand RG _A	+ 0,6	+ 2,1	+ 1,6	+ 0,4
Kopierdämpfung K _o	54,0	56,0	55,5	57,0

15 Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden ferromagnetischen Metallteilchen durch Reduktion von nadelförmigem, mit einem formstabilisierenden Oberflächenüberzug versehenen Eisen(III) oxidhydroxid oder dem daraus durch Entwässern erhaltenen Eisen(III) oxid, auf welche zusätzlich zersetzliche organische Verbindungen aufgebracht sind, dadurch gekennzeichnet, daß das so vorbehandelte Eisen(III) oxidhydroxid oder Eisen(III) oxid in einer ersten Stufe in einer Inertgasatmosphäre bei einer Temperatur zwischen 270 und 650 °C zu FeO_x mit Werten für x von 1,33 bis 1,44 und in einer zweiten Stufe mittels Wasserstoff bei einer Temperatur zwischen 270 und 450° zum Metall reduziert wird.

Claim

A process for the preparation of acicular ferromagnetic metal particles consisting essentially of iron by reducing acicular iron(III) oxide hydroxide provided with a shape-stabilizing surface coating, or the iron(III) oxide obtained therefrom by dehydration, a decomposable organic compound having been additionally applied to said hydroxide or oxide, wherein, in a first stage, the so-pretreated iron(III) oxide hydroxide or iron(III) oxide is reduced in an inert gas atmosphere at from 270 to 650 °C to FeO_x, where x is from 1.33 to 1.44, and, in a second stage, this product is reduced with hydrogen at from 270 to 450 °C to the metal.

Revendication

Procédé de préparation de particules métalliques ferromagnétiques, aciculaires, constituées essentiellement de fer, par réduction d'hydrate d'oxyde de fer(III), aciculaire, muni d'un revêtement de surface stabilisant sa forme, ou d'oxyde de fer(III) obtenu par déshydratation de celui-ci, sur lequel sont appliqués additionnellement des composés organiques, décomposables, caractérisé par le fait que l'hydrate d'oxyde de fer(III), ou l'oxyde de fer(III) ainsi prétraité est, dans une première phase, en atmosphère de gaz inerte, à une température comprise entre 270 et 650 °C, réduit en FeO_x avec des valeurs pour x de 1,33 à 1,44, et, dans une seconde phase, réduit en métal, au moyen d'hydrogène, à une température comprise entre 270 et 450 °C.