



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8004301**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Magnetisch poeder voor een magnetisch registreermedium.**
- ⑤1 Int.Cl³: H01F1/20, G11B5/62.
- ⑦1 Aanvrager: TDK Electronics Co., Ltd. te Tokio.
- ⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8004301.
- ②2 Ingediend 27 juli 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 11 augustus 1979.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 102640/79 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 13 februari 1981.

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

Aanvrager: TDK Electronics Co., Ltd., Tokio, Japan.

Korte aanduiding: Magnetisch poeder voor een magnetisch registreermedium.

De uitvinding heeft betrekking op een magnetisch poeder voor een magnetisch registreermedium. Verder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een dergelijk magnetisch poeder. Met name heeft de uitvinding betrekking op een magnetisch poeder voor een magnetisch registreermedium met verbeterde magnetische karakteristieken.

Naaldvormig ijzeroxydepoe^der wordt algemeen toegepast als magnetisch poeder voor het vervaardigen van magnetische tapes waarop een magnetisch registreermedium wordt toegepast. Videotape-recorders voor huiselijk gebruik (VTR) zijn ontwikkeld en audiocassette-tapes van goede kwaliteit zijn daarvoor in de handel verkrijgbaar. De dichtheid van het geregistreerde signaal, vereist voor een dergelijk magnetisch registreermedium, is steeds vergroot. Een dergelijke hoge dichtheid van de magnetische registratie kon niet worden bewerkstelligd onder toepassing van het conventioneel naaldvormig ijzeroxyde. Diverse magnetische poeders hebben een hoge coërcitiekraft en een hoge magnetische fluxdichtheid en zijn in deze samenhang ontwikkeld. Een magnetisch poeder met een hoge coërcitiekraft en een verbeterde kristallijne magnetische anisotropia, verkregen door het aanbrengen van een deklaag van een vaste oplossing van een kobaltverbinding op het naaldvormige magnetische ijzeroxyde, is nader onderzocht als een van de verbeterde magnetische poeders. Dit magnetische poeder heeft echter bepaalde nadelen, zoals een hoge afhankelijkheid van de temperatuur van de magnetische karakteristieken en een hoge demagnetisatie onder druk en een hoge demagnetisatie bij het gebruik van de tape en bij het herhaaldelijk laten aflopen van een tape, evenals een hoog drukeffect. Daarom is een dergelijke tape in de praktijk nagenoeg niet toegepast.

Een van de doelstellingen van de uitvinding is het verkrijgen van een magnetisch poeder bereid uit een stabiel met kobalt gemodificeerd magnetisch ijzeroxyde dat niet de nadelen heeft van het conventionele magnetische ijzeroxyde, dat voorzien is van een deklaag met een vaste kobaltoplossing. Verder wordt volgens de uitvinding gestreefd naar het verkrijgen van magnetisch poeder voor een magnetisch registreermedium met een voortreffelijke lage afhankelijkheid van

8004301

de temperatuur van de coërcitiekraft en een voortreffelijk drukeffect en minder demagnetisatie bij het reproduceren van het beeld.

Deze en andere doelstellingen volgens de uitvinding kunnen worden bewerkstelligd door het verkrijgen van een magnetisch poeder voor een magnetisch registreermedium volgens de uitvinding en dit poeder wordt hierdoor gekenmerkt dat het is verkregen door het vormen van een siliciumoxydelaag op een oppervlak van een naaldvormig fijn ijzeroxydepoeder als kern door het te behandelen met een siliciumverbinding voordat een met kobalt gemodificeerd naaldvormig fijn ijzeroxydepoeder wordt bereid door het naaldvormig fijn ijzeroxydepoeder te dispergeren als kern in een waterige oplossing van ammonia met hierin kobaltionen en het behandelen in een atmosfeer van inert gas bij een hoge temperatuur of in een reducerende atmosfeer. Eventueel wordt voordat het met kobalt gemodificeerde naaldvormige ijzeroxydepoeder wordt bereid, het poeder door verhitten tot krimpen gebracht.

Bij de bovenvermelde structuur voorkomt de siliciumoxydelaag die gevormd is op het naaldvormige fijne ijzeroxydepoeder als kern de binnendringing van het kobaltion in de kern door het vormen van een grenslaag waarbij een met kobalt gemodificeerd naaldvormig ijzeroxyde met een hoge coërcitiekraft en een hoge magnetische fluxdichtheid en met een voortreffelijke thermische stabiliteit kan worden verkregen, hoewel dergelijke magnetische karakteristieken niet konden worden bewerkstelligd met conventioneel naaldvormig ijzeroxydepoeder.

Wanneer het naaldvormige ijzeroxydepoeder met de siliciumoxydelaag door verhitten tot krimpen wordt gebracht bij een geschikte temperatuur, met name hoger dan 400°C , wordt de grenslaag versterkt ter verkrijging van een met kobalt gemodificeerd magnetisch ijzeroxyde met een verdere verbeterde thermische stabiliteit.

De naaldvormige ijzeroxyden die toegepast worden als kern kunnen hydraattypen omvatten en kunnen zijn: $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en Fe_3O_4 . De vorming van een siliciumoxydelaag op het oppervlak van Fe_3O_4 als kern zal nader worden toegelicht.

In gedeïoniseerd water wordt $\alpha\text{-FeOOH}$ gesdispergeerd en een gewenste hoeveelheid van colloidaal siliciumoxyde wordt toegevoegd en het mengsel wordt goed geroerd en vervolgens afgefil-

8004301

treerd en gedroogd. Het verkregen met siliciumoxyde bedekte FeOOH wordt gedehydrateerd en gereduceerd ter verkrijging van een met siliciumoxyde bedekt poeder van Fe_3O_4 . Dezelfde invloed kan worden bewerkstelligd door het vervangen van colloidaal siliciumoxyde door waterglas of diverse
5 silaankoppelende middelen in een dergelijke stap.

In plaats van de werkwijze waarbij α -FeOOH wordt toegepast is het mogelijk om een met siliciumoxyde bedekt poeder van Fe_3O_4 te verkrijgen door het vormen van een siliciumoxydelaag op het oppervlak van het poeder van γ - Fe_2O_3 of α - Fe_2O_3 en het reduceren hiervan
10 of het is ook mogelijk om direct een siliciumoxydelaag te vormen op het poeder van Fe_3O_4 .

De bewerking voor het onder warmte doen krimpen bij temperaturen hoger dan 400°C na de vorming van een silicium-
15 oxydelaag zal nader worden toegelicht. Gewoonlijk worden fijne poriën gevormd in het Fe_3O_4 -poeder, verkregen door dehydrateren en reduceren van α -FeOOH. De fijne poriën hebben een nadelige invloed op de magnetische karakteristieken en magnetische polen worden gevormd rond de fijne poriën om zodoende het andere Fe_3O_4 -poeder aan te trekken waarbij de dis-
20 pergeerbaarheid nadelig wordt beïnvloed. Daarom verdient het de voorkeur om fijne poriën in het poeder zoveel mogelijk te voorkomen.

Volgens de uitvinding wordt het Fe_3O_4 -poeder met silicalaag verhit zodat het tot krimpen wordt gebracht onder stikstofatmosfeer bij een temperatuur hoger dan 400°C , zodat de fijne
25 poriën worden verwijderd waarbij de magnetische karakteristieken en de dispergeerbaarheid worden verbeterd.

Zelfs ondanks de warmtebehandeling onder stikstofatmosfeer gedurende langere tijd, worden, wanneer de temperatuur
30 lager is dan 400°C , de fijne poriën in het Fe_3O_4 -poeder niet verminderd. Wanneer de temperatuur bij het onder warmte krimpen onder stikstofatmosfeer ongeveer 400 tot 800°C is, worden de fijne poriën in het poeder verwijderd gedurende een tijd tussen 1 en 6 uren. Binnen het vermelde temperatuurstraject zijn langere tijden vereist voor de warmte behandeling
35 afhankelijk van de verlaging van de temperatuur. Wanneer het bakken wordt uitgevoerd bij een temperatuur hoger dan 800°C wordt het sinteren tussen de deeltjes gedeeltelijk bewerkstelligd en het poeder wordt gedeeltelijk omgezet tot α - Fe_2O_3 . Dit wordt als nadelig beschouwd.

Naast het bovenvermelde krimpprocédé

8004301

Wanneer naaldvormig ijzeroxyde, verkregen door het onder verwarmen doen krimpen van poeder bij een temperatuur hoger dan 400 °C ter verwijdering van de fijne poriën na de vorming van de siliciumoxydelaag, wordt gebruikt als kernmateriaal en de opbrenging van kobalt op het behandelde naaldvormige ijzeroxyde wordt be-
werkstelligd, wordt de grenslaag ter voorkoming van de binnendringing van de kobaltcomponent verder versterkt in vergelijking met die van conventioneel naaldvormig ijzeroxydepoeder, als kern. De binnendringing van de kobaltverbinding in de kern kan worden verlaagd. De opbrenging van kobalt, met name de werkwijze voor het aanbrengen van de kobaltverbinding onder waterstofatmosfeer zal hieronder nader worden toegelicht.

Een kobaltzout wordt opgelost in gedeïoniseerd water en ammonia wordt toegevoegd om de pH te brengen op ongeveer 12. Het met siliciumoxyde bedekte ijzeroxyde als kernmateriaal wordt gedispergeerd in deze oplossing van de kobaltverbinding. Vervolgens wordt de dispergie toegevoerd aan een autoclaaf en waterstof wordt onder de gewenste druk toegevoerd en de autoclaaf verwarmd in een elektrische oven, om de hoge temperatuur en druk te handhaven. Door deze bewerking wordt de kobaltverbinding tot stollen gebracht op het oppervlak van het poeder dat dient als kernmateriaal. Na de reactie wordt het produkt afgevoerd en gefiltreerd en gewassen met water, tenslotte gedroogd ter verkrijging van het met kobalt gemodificeerde magnetische ijzeroxydepoeder.

De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden en vergelijkende voorbeelden, die niet als beperkend moeten worden opgevat.

30 Voorbeeld I.

Een mengsel werd bereid van 1 kg α -FeOOH (hoofdas ongeveer 0,5 μ m naaldverhouding 7) in 10 liter gedeïoniseerd water en dit mengsel werd gedurende 60 minuten geroerd ter bereiding van een slurry. Aan het mengsel werd 200 ml. colloïdale siliciumoxyde-dispersie (20% SiO₂) toegevoegd onder roeren gedurende 60 min. Het mengsel werd afgefiltreerd en de vaste componenten werden gedroogd ter verkrijging van α -FeOOH, gecoat met siliciumoxyde. Het verkregen, met siliciumoxyde

8004301

bedekte α -FeOOH werd gedehydrateerd bij 250 °C in lucht en gereduceerd bij 350 °C onder waterstofatmosfeer ter verkrijging van Fe_3O_4 bedekt met siliciumoxyde. Dit is verder aangegeven als M-1.

In een andere menger werd 214 g CoSO_3 .

- 5 $7\text{H}_2\text{O}$ (speciale zuiverheid) opgelost in 4 l. gedeïoniseerd water en vervolgens werd 3,3 l. 8N-ammonia toegevoegd en zorgvuldig gemengd en vervolgens werd 750 g van het met siliciumoxyde bedekte Fe_3O_4 (M-1) toegevoegd als kernmateriaal en het mengsel werd gedurende ongeveer 60 min. in de menger geroerd. Na mengen werd het mengsel toegevoegd aan een roestvrij-stalen
10 autoclaaf met een inhoud van 10 l. en de autoclaaf werd ontgast met behulp van een vacuumpomp en vervolgens werd waterstofgas toegevoerd om de autoclaaf op een druk van 50 atmosfeer te brengen. De autoclaaf werd elektrisch verwarmd zodat de temperatuur gehouden werd op 150 °C gedurende 4 uren. Na de reactie werd de autoclaaf afgekoeld en het reactieproduct af-
15 gevoerd uit de autoclaaf Het poedervormige produkt werd door filtratie afgescheiden en gewassen en gedroogd bij een temperatuur van 50 °C onder verlaagde druk. Het verkregen reactieproduct was zwart naaldvormig poeder. De magnetische karakteristieken van het produkt waren als volgt:

$H_c = 680 \text{ Oe}$; $\sigma_s = 82,9 \text{ emu/g}$. Dit produkt

- 20 wordt verder aangegeven als S-1.

Voorbeeld II

- Het met siliciumoxyde bedekte Fe_3O_4 (M-1) werd door verwarmen tot krimpen gebracht bij een temperatuur van 500 °C gedurende 1 uur onder stikstofatmosfeer om de fijne poriën in het poeder
25 te verwijderen. Het verkregen produkt wordt verder aangeduid als M-2.

- Vervolgens werd kobalt opgebracht, zoals beschreven is in voorbeeld I, waarbij 750 g Fe_3O_4 voorzien van siliciumoxyde (M-2) verder werd behandeld ter verkrijging van een reactieproduct. Dit wordt aangegeven als S-2. De magnetische karakteristieken van het produkt
30 waren:

$H_c = 580 \text{ Oe}$; $\sigma_s = 83,0 \text{ emu/g}$.

Voorbeeld III

In een menger werd 214 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (speciale zuiverheid) opgelost in 4 l. gedeïoniseerd water en vervolgens werd 3,3 l. 8N-ammonia toegevoegd en hiermee geroerd en daarna werd 750 g van het
35 produkt (M-2) toegevoegd als kernmateriaal en het mengsel werd gedurende 60 min. geroerd. Het mengsel werd toegevoerd aan een autoclaaf en de autoclaaf werd ontgast met behulp van een vacuumpomp en vervolgens werd stikstofgas toegevoerd tot een druk van 20 atmosfeer. De reactie werd uit-

gevoerd onder omstandigheden zoals aangegeven in voorbeeld I ter verkrijging van een reactieprodukt. Dit wordt verder aangegeven als S-3. De magnetische karakteristieken van het produkt (S-3) waren:

$$H_c = 830 \text{ Oe}; \sigma_s = 80,5 \text{ emu/g.}$$

5

Vergelijkend voorbeeld 1

Het α -FeOOH dat als uitgangsmateriaal is gebruikt in voorbeeld I (voor het aanbrengen van de deklaag met siliciumoxyde) werd gedehydrateerd bij 250 °C in lucht en gereduceerd bij 350 °C onder waterstofatmosfeer ter verkrijging van Fe_3O_4 . Dit produkt wordt verder aangegeven als M-3.

10

Volgens de werkwijze die vermeld is in voorbeeld I werd de kobaltopbrenging uitgevoerd en hiertoe werd 750 g (M-3) behandeld ter verkrijging van het reactieprodukt. Dit wordt aangegeven als S-4. De magnetische karakteristieken van het produkt waren:

15

$$H_c = 1120 \text{ Oe}; \sigma_s = 81,3 \text{ emu/g.}$$

De magnetische poeders volgens de uitvinding en volgens het vergelijkende voorbeeld zijn verder gebruikt ter verkrijging van een magnetische tape. Hiertoe werd de magnetische samenstelling, zoals hieronder aangegeven, bereid door de magnetische poeders S-1 tot S-4, verkregen volgens de voorbeelden I, II en III en het vergelijkende voorbeeld 1 aangebracht op een polyethyleentereftalaat-film ter verkrijging van de magnetische tape. Hiertoe werden de volgende stoffen gebruikt:

25

Magnetisch poeder	: 120 gew. delen
Vinyl chloride-vinylacetaat-	
copolymer	: 30 gew. delen
Polyurethaan	: 10 gew. delen
Roet	: 10 gew. delen
Oppervlakte actief middel	: 1,5 gew. delen
Methylethylketoon	: 150 gew. delen
Methylisobutylketoon	: 150 gew. delen
Smeermiddel	: 3 gew. delen

30

De componenten werden gemengd in een kogelmolen gedurende 48 uren en de verkregen samenstelling werd aangebracht op een polyethyleentereftalaat-film en verder verwerkt ter verkrijging van een magnetische tape voor een compact cassette C-90. Met deze tape werden de eigenschappen verkregen, zoals vermeld in tabel A.

35

800 4301

Tabel A

	Magnetisch poeder	S-1	S-2	S-3	S-4
	Maximum magnetische flux-dichtheid B _m (Gauss)	1.530	1.590	1.510	1.490
5	H _c (60 °C)/H _c (25 °C)	0,92	0,93	0,90	0,84
	Drukeffect (dB)	54,0	55,7	53,2	49,0
	Reproductie-demagnetisering (dB)	-1,5	-1,2	-1,6	-2,5
10	Dikte van de opgebrachte laag (μm)	5,7	5,1	5,4	5,1

De werking van het drukken werd gemeten door een signaal van één KHz op te nemen op de magnetische tape bij een snelheid van 4,75 cm/sec. en de magnetische tape te houden in een atmosfeer bij 30 °C gedurende 24 uur voor de meting. De demagnetisering door het beeld te reproducere werd gemeten door een signaal van 8 KHz op te nemen op een magnetische tape en de tape 300 keren te laten aflopen.

Zoals duidelijk zal zijn uit tabel A, hebben de magnetische tapes vervaardigd onder toepassing van het magnetisch poeder S-1, S-2 of S-3 volgens de uitvinding magnetische karakteristieken die beter zijn dan de magnetische tape onder toepassing van het magnetisch poeder S-4 waarin de vaste oplossing van een deel van de kobaltverbinding werd gevormd. De waarde H_c(60 °C)/H_c(25 °C) voor de temperatuursafhankelijkheid van de coërcitiekraft, de invloed van het drukken en de demagnetisering door reproductie werden met name verbeterd. Dit verschijnsel wordt als volgt verklaard.

Wanneer de kobaltverbinding is aangebracht op het naaldvormig ijzeroxydepoeder dat bedekt is met siliciumoxyde of het naaldvormig ijzeroxyde dat onder warmte tot krimpen is gebracht na aanbrengen van siliciumoxyde, bewerkstelligt dat de kobaltverbinding niet als dope is binnengedrongen in het naaldvormige ijzeroxyde dat als kernmateriaal dient, maar aangebracht is op het oppervlak van de kernen waarbij de magnetische karakteristieken thermisch zijn gestabiliseerd.

De magnetische tape die vervaardigd is van het magnetische poeder (S-2) verkregen door de warmtebehandeling na aanbrengen van een siliciumoxyde had magnetische karakteristieken die beter waren dan van de magnetische tapes vervaardigd onder toepassing van het

8004301

magnetisch poeder S-1 of S-3 verkregen zonder de warmtebewerking ter bewerkstelling van een hoge dichtheid. Dit verschijnsel wordt als volgt verklaard.

De fijne poriën van het Fe_3O_4 -poeder werden

- 5 verwijderd door de krimpbehandeling door verwarmen waarbij de grenslaag werd versterkt waarmee voorkomen werd dat het kobalt, dat een dope kon vormen, binnendrong in de kernen.

- Zoals boven beschreven wordt magnetisch poeder voor het magnetisch registreermedium volgens de uitvinding verkregen door
- 10 dispergeren van naaldvormig ijzeroxydepoeder als kernmateriaal in een waterige oplossing van ammonia die kobaltion bevat en het bereiden van het met kobalt gemodificeerde magnetische ijzeroxydepoeder uit de dispersie in een inerte gasatmosfeer bij hoge temperatuur of in een reducerende atmosfeer waarbij het oppervlak van het naaldvormig ijzeroxydepoeder wordt
- 15 behandeld met een siliciumverbinding ter vorming van een siliciumoxyde bevattende deklaag. Indien noodzakelijk wordt het produkt onder verwarmen tot krimpen gebracht na de vorming van de opgebrachte siliciumoxydelaag. Zodoende blijft de siliciumoxydelaag op het oppervlak van het naaldvormige ijzeroxyde als kernmateriaal en verbeterde werking van de grenslaag waarmee
- 20 het binnendringen van de kobaltverbinding in de kern wordt voorkomen zodat het met kobalt gemodificeerde naaldvormige ijzeroxyde dat een hoge coërcitiekraft en een hoge magnetische fluxdichtheid heeft, wordt gevormd en dat thermisch stabiel is, hetgeen niet kon worden bewerkstelligd met conventioneel naaldvormig ijzeroxyde. Zodoende kan er een magnetisch registreer-
- 25 medium met voortreffelijke magnetische karakteristieken worden verkregen door dit poeder toe te passen.

-Conclusies-

8004301

CONCLUSIES:

1. Magnetisch poeder voor een magnetisch registreermedium, met het kenmerk, dat het verkregen is door een siliciumoxydelaag op een oppervlak van een naaldvormig fijn ijzeroxydepoeder als kern door het te be-
5 handelen met een siliciumverbinding voordat een met kobalt gemodificeerd naaldvormig fijn ijzeroxydepoeder wordt bereid door het naaldvormig fijn ijzeroxydepoeder te dispergeren als kernen in een waterige oplossing van ammonia met hierin kobaltionen en het behandelen in een atmosfeer van een inert gas bij een hoge temperatuur of in een reducerende atmosfeer.
- 10 2. Magnetisch poeder volgens conclusie 1, met het kenmerk dat, het naaldvormig fijn ijzeroxydepoeder met de siliciumoxydelaag tot krimpen wordt gebracht door verwarmen.
3. Magnetisch poeder volgens conclusie 2, met het kenmerk dat het fijne naaldvormige ijzeroxydepoeder met de siliciumoxydelaag door
15 verwarmen tot krimpen wordt gebracht bij een temperatuur tussen 400 en 800 °C.
4. Werkwijze voor het bereiden van magnetisch poeder voor magnetisch registreermedium, met het kenmerk dat een siliciumoxydelaag wordt aangebracht op een oppervlak van naaldvormig fijn
20 ijzeroxydepoeder als kernmateriaal door het te behandelen met een siliciumverbinding voordat een met kobalt gemodificeerd naaldvormig fijn ijzeroxydepoeder wordt bereid door het naaldvormig fijn ijzeroxydepoeder te dispergeren als kern in een waterige oplossing van ammonia met hierin kobaltionen en het behandelen in een atmosfeer van een inert gas bij een
25 hoge temperatuur of in een reducerende atmosfeer.
5. Magnetische tape bestaande uit een grondlaag met hierop magnetisch poeder, met het kenmerk dat het magnetisch poeder overeenkomt met het poeder beschreven in conclusie 1-3.

8004301