



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.10.78 (P. 210031)

Pierwszeństwo: 04.10.77 Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1982

Int. Cl.²

C09C 3/08

C09C 1/24

C01G 49/06

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
P. S. ...
11 Lewnej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania drobnoziarnistych ferromagnetycznych pigmentów magnetytowych o wysokiej odporności na utlenianie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania drobnoziarnistych ferromagnetycznych pigmentów magnetytowych o wysokiej odporności na utlenianie. Ferromagnetyczne pigmenty magnetytowe otrzymane sposobem według wynalazku stanowią Fe_3O_4 i fazy wieloskładnikowe Fe_3O_4 z $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i/lub ferrytami typu MeFe_2O_4 o ogólnym składzie: Fe_x^{2+} , Fe_y^{3+} , Me_z^{2+} , O_4 z następującymi stosunkami: $0,1 \leq x \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,5$; $x + z = 1$; $2x + 3y + 2z \approx 8$; $8/3 \leftarrow (x + y + z) \leftarrow 3$.

Me oznacza jeden lub kilka kationów, które stanowią Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Mg, Ba, Cu, Cd. Koeficient x winien wynosić od 0,5 do 1.

Otrzymane sposobem według wynalazku drobnoziarniste ferromagnetyczne pigmenty magnetytowe stosuje się jako nośnik do zapisu magnetycznego. W oddzielnych próbkach usiłowano już stosować ferromagnetyczne pigmenty magnetytowe do magnetycznej rejestracji sygnałów. Nie wykorzystywane są one jednak w skali przemysłowej, ponieważ znane pigmenty magnetytowe do stosowania np. w taśmach magnetycznych są nieodporne na działanie powietrza względnie tlenu, co jest ich decydującą wadą. Ta nieodporność powoduje nieraz spalanie całych szarż produkcyjnych.

Poddawane obróbce pigmenty magnetytowe można otrzymać w znany sposób przez odwodnienie i redukcję $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-}$ lub $\gamma\text{-FeOOH}$, np. według sposobu podawanego w opisie patentowym St. Zjedn. Am. Pn. nr 3 947 502 lub nr 3 931 025. Znane środki

2

przeciwko spiekaniu się oraz obróbki końcowe i dodatki nie przeszkadzają zastosowaniu tak otrzymanego pigmentu w sposobie według wynalazku.

Pigmenty magnetytowe można otrzymać również przez redukcję Fe_2O_3 , lub też bezpośrednio w znany sposób jako anizometryczny magnetyt z roztworu soli żelaza przez strącanie i utlenianie.

Magnetyt można też otrzymać według znanego sposobu przez utlenianie świeżo wytrąconych tlenków żelaza II. Dalszą możliwością jego otrzymania jest redukcja do tlenku żelaza III-wartościowego lub uwodnionego tlenku żelaza III przez redukujące gazy np. H_2 , CO, węglowodory, zwłaszcza sposób redukcji igielkowego Fe_2O_3 do Fe_3O_4 opisane w opisie patentowym RFN nr 986 935 lub w opisie patentowym St. Zjedn. Am. Pn. nr 2 689 168. Następnie w opisie patentowym W. Brytanii nr 648 494 przedstawiono wytwarzanie taśm magnetycznych odpowiedniego Fe_3O_4 , otrzymanego przez termiczny rozkład szczawianu żelaza lub mrówczanu żelaza. Również należy wymienić opis patentowy RFN nr 830 946, w którym przedstawione jest wytwarzanie Fe_3O_4 przez spalanie karboonylku żelaza.

Szczególnie nieodporne są stosowane do wyrobów taśm magnetycznych igielkowe ferromagnetyczne pigmenty magnetytowe o powierzchni właściwej wynoszącej $\geq 12 \text{ m}^2/\text{g}$, mierzonej metodą BET.

Nieodporność na działanie utleniające powietrza pigmentów tlenku magnetytowego jest tym więk-

sze im bardziej są one drobnoziarniste względnie im większą mają powierzchnię właściwą. Jednocześnie jednak natężenie szumu w taśmach magnetycznych jest tym korzystniejsze im bardziej są drobnoziarniste użyte pigmenty. Jednak drobnoziarniste magnetyczne pigmenty magnetytów, np. opisano w opisie patentowym DOS RFN 2 510 799 utleniają się na powietrzu już w temperaturze 40—100°C. Podane temperatury występują po wytworzeniu, np. w porze letniej, w czasie składowania i zwykłego transportowania w wagonach kolejowych i ciężarówkach co uniemożliwia w praktyce stosowanie takich pigmentów magnetytowych.

Celem wynalazku jest zatem sposób wytwarzania drobnoziarnistych igielkowych ferromagnetycznych pigmentów magnetytowych odpornych na działanie utleniające powietrza przy ogrzewaniu, które można bezpiecznie magazynować, transportować i wprowadzać do lakiery.

Przedmiotem wynalazku jest więc sposób wytwarzania drobnoziarnistych igielkowatych ferromagnetycznych pigmentów magnetytowych o odporności na działanie utleniające powietrza wynoszące co najmniej 150°C korzystnie powyżej 170°C, zwłaszcza najkorzystniej powyżej 190°C, o powierzchni właściwej większej niż 12 m²/g, korzystnie około 18—30 m²/g (według BET) i o średnim stosunku długości do grubości 2—20, korzystnie 6—10, polegający na tym, że wytworzone w znany sposób drobnoziarniste, igielkowe ferromagnetyczne pigmenty magnetytowe traktuje się w atmosferze nieutleniającej co najmniej jednym ewentualnie podstawionym związkami heterocyklicznymi, w którym co najmniej jeden z heteroatomów jest atomem azotu.

W niniejszym wynalazku pod określeniem odporność na działanie utleniające powierza rozumie się temperaturę oznaczoną niżej podaną metodą pomiarową. Bezpośrednio po wytworzeniu wprowadza się do wysokości 3 cm pigment magnetytowy do zamkniętej z jednej strony rurki szklanej o średnicy wewnętrznej 3 cm i wysokości 10 cm. Rurkę szklaną poddaje się przez jedną godzinę działaniu powietrza w wybranej temperaturze. Po ochłodzeniu miesza się dobrze pigment magnetytowy w moździerzu Achata i wytłacza się pod ciśnieniem około 20 barów w ciągu 20 sekund tabletkę proszkową o średnicy 4 mm. Na powierzchni czołowej tak otrzymanej tabletki mierzy się składnik czerwieni spektrofotometrem z filtrem (ELREPHO) w reemisji z filtrem R x.

Różniczka (ΔR_x) wartości R x między próbą wygrzewaną i niewygrzewaną jest miernikiem zawartości $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ utworzonego w czasie obróbki termicznej. Wskaźnikiem odporności na działanie utleniające powietrza jest taka temperatura wygrzewania próbki, przy której wartość $R_x = 1,0$ w stosunku do próbki niewygrzewanej.

Zalążony wykres przedstawia dla trzech niżej podanych przykładów zależność ΔR_x od temperatury wygrzewania. Przy czym krzywa A przedstawia funkcjonalną zależność wartości ΔR_x nietraktowanej próbki otrzymanej według przykładu III a, krzywa B taką zależność próbki otrzymanej według przykładu III b oraz krzywa C zależność war-

tości ΔR_x próbki otrzymanej według przykładu VI e.

Organiczny związek heterocykliczny, którym traktuje się pigmenty może zawierać 1—4 atomów azotu jako heteroatomy. Innymi heteroatomami mogą być atomy tlenu lub siarki. Związek heterocykliczny może być nasycony, nienasycony lub aromatyczny.

Podstawnikami związku heterocyklicznego mogą być grupy hydroksylowe, alkilowe, aminowe, jednoalkiloaminowe, dwualkiloaminowe, alkoksyłowe, alkiloksyłowe, alkiloalkoksyłowe i lub tiogrupy, przy czym grupy alkilowe, alkoksyłowe, alkiloksyłowe i alkiloalkoksyłowe zawierają korzystnie 1—4 atomów węgla.

Szczególnie skutecznie działają cykliczne aminotetry. np. morfolina i cykliczne aminy, np. piperidyna lub piperazyna i ich pochodne, a zwłaszcza N-(2-hydroksyetylo)-piperazyna. Skuteczne są też związki heterocykliczne zawierające azot, np. pirydyna lub 1,2,4-triazol. Korzystne są też ich pochodne, np. 3-amino-1,2,4-triazol, α -aminopirydyna lub N-(3-aminopropilo)-morfolina.

Sposób stabilizowania na działanie utleniające powietrza odznacza się wielką prostotą.

Na ogół nie potrzebne jest dyspergowanie pigmentu magnetytowego lub strącenie substancji stabilizującej lub inne środki na drodze mokrej. Wystarczy przepuścić strumień gazu obojętnego przez jeden z podanych związków nasycić go parami tego związku i następnie przeprowadzić przez produkt. Strumień gazu należy tak dobrać, by czas traktowania wynosił korzystnie od jednej minuty do kilku godzin i w tym czasie przepłynęło przez pigment 0,05—10%, korzystnie 2—5% wagowych opisanego związku organicznego w stosunku do tego pigmentu.

Korzystnym urządzeniem do obróbki jest reaktor fluidalny, jak też reaktor obrotowy lub reaktor ze złożem stałym.

W przypadku stosowania bardzo lotnych związków organicznych wystarczy wspólnie magazynowanie przez dłuższy czas magnetytu i np. morfoliny w zamkniętym pojemniku, przy czym uzyskuje się stabilność. Najprostsze postępowanie polega na dodawaniu odpowiednich ilości lotnych związków organicznych do pigmentu w czasie jego ładowania do pojemników. W przypadku gdy związek organiczny wykazuje nieznacznie ciśnienie par można spapkować pigment z ciekłym związkiem organicznym lub ewentualnie rozpuszczonym w odpowiednim rozpuszczalniku i następnie usunąć nadmiar cieczy przez sączenie lub prasowanie i następnie suszenie.

W przypadku stosowania trudnoletnych związków można ogrzać razem w mieszarce lub młynie wymienione związki organiczne z pigmentami tlenku żelaza do temperatury 200°C i następnie chłodzić. Temperatura obróbki wynosi korzystnie 20—150°C. Wyższe temperatury przy braku powietrza nie szkodzą, nie powinny one jednak przekraczać temperatury rozkładu użytego związku organicznego.

Mechanizm działania substancji stabilizującej jest nieznany. Można przypuszczać, że aktywne

ośrodki na powierzchni o małej odporności na działanie utleniające powietrza ulegają dezaktywacji w wyniku adsorpcji wymienionych związków. Można też przyjąć istnienie reakcji między molekułami i ośrodkami na powierzchni. Może też zachodzić podobny proces jakiego obserwujemy przy inaktywacji katalizatorów truciznami katalizatorów. Tak traktowane drobnoziarniste, ferromagnetyczne pigmenty magnetytowe stosuje się do wytworzenia nośników służących do magnetycznego zapisu sygnałów.

Niniejszy wynalazek objaśniają bliżej podane przykłady oraz wykres.

Przykład Ia. Znany magnetyczny $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o wielkości kryształitu około 600 Å oznaczonej rentgenograficznie i powierzchni właściwej 12 m²/g według BET, $\text{Br}/\rho = 445 \text{ G cm}^3/\text{g}$ i $I_{\text{H}_C} = 355 \text{ Oe}$ stosowany w studyjnych taśmach dźwiękowych i pod nazwą MAG 1730 Fa. Bayer AG, redukuje się wilgotnym wodorem przez 1/2 godziny w temperaturze 400–420°C i ochładza się pod azotem do temperatury pokojowej. Magnetyzm szczytkowy $\text{Br}/\rho = 477 \text{ G cm}^3/\text{g}$ i $I_{\text{H}_C} = 364 \text{ Oe}$. Odporność na utlenianie 123°C.

Przykład Ib. W złożu fluidalnym o średnicy 50 mm traktuje się 80 g produktu według przykładu Ia przez 13 minut w temperaturze pokojowej strumieniem azotu, w ilości 200 l/h nasyconym morfoliną w temperaturze pokojowej.

Przykład IIa. Znany magnetyczny $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o wielkości kryształitu około 550 Å ustalonej rentgenograficznie i powierzchni właściwej 12 m²/g według BET, $\text{Br}/\rho = 450 \text{ G cm}^3/\text{g}$ i $I_{\text{H}_C} = 330 \text{ Oe}$ o nazwie handlowej MAG 1740 Fe. Bayer AG redukuje się wilgotnym wodorem przez 1/2 godziny w temperaturze 400–420°C i ochładza się do temperatury pokojowej w atmosferze gazu obojętnego. Magnetyzm szczytkowy magnetytu $\text{Br}/\rho = 508 \text{ G cm}^3/\text{g}$ i natężenie pola koercyjnego $I_{\text{H}_C} = 353 \text{ Oe}$. Odporność na utlenianie 120°C.

Przykład IIb. Według przykładu Ib nasyca się morfoliną 167 g produktu z przykładu IIa w ciągu 20 minut. Zużywa się 1,3% wagowych morfoliny do magnetytu. Odporność na utlenianie 174°C.

Przykład III a. Znany magnetyczny $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o wielkości kryształitu SSOA^o ustalonej rentgenograficznie i powierzchni właściwej 18 m²/g według BET, $\text{Br}/\rho = 460 \text{ G cm}^3/\text{g}$ i $I_{\text{H}_C} = 375 \text{ Oe}$ używanego w taśmach magnetofonowych Low-Noise pod nazwą MAG 1748 Fa. Bayer AG redukuje się wilgotnym wodorem przez 30 minut w temperaturze 400°C i chłodzi się pod gazem obojętnym do 30°C. Zmierzono: $\text{Br}/\rho = 502 \text{ G cm}^3/\text{g}$, $I_{\text{H}_C} = 371 \text{ Oe}$ i odporność na utlenianie = 115°C.

Przykład III b. Według przykładu Ib traktuje się morfoliną przez 23 minuty 165 g produktu według przykładu III a. Wprowadza się 1,3% wagowych morfoliny w stosunku do Fe_3O_4 . Odporność na utlenianie wzrosła do 171°C.

Przykład IVa. Znany $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zawierający kobalt, o wielkości kryształitu około 440 Å oznaczonej rentgenograficznie i powierzchni właściwej 20 m²/g według BET, $\text{Br}/\rho = 490 \text{ G cm}^3/\text{g}$ i $I_{\text{H}_C} = 630 \text{ Oe}$ stosowany w wideotaśmach pod nazwą AC5062 Fa Bayer AG redukuje się wilgotnym wo-

dorem w temperaturze 400°C przez 30 minut. Powstały magnetyt ma skład: $\text{Co}_{0,1}^{2+} \text{Zn}_{0,1}^{2+} \text{Fe}_{0,01}^{2+} \text{Fe}_{0,83}^{2+} \text{Fe}_{2,02}^{2+} \text{O}_4$. Odporność na utlenianie 121°C.

Przykład IV b. Według przykładu Ib traktuje się morfoliną przez 10 minut 120 g produktu otrzymanego według przykładu IV a. Wprowadza się 1,0% wagowy morfoliny. Odporność na utlenianie wzrosła do 155°C.

Przykład Va. Wprowadza się $\alpha\text{-FeOOH}$ wytworzony według DOS 2 347 486 w sposób polegający na tym, że 20 litrów roztworu FeSO_4 o zawartości 135 g/l FeSO_4 i 28,3 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ strąca się roztworem 11,5 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w 1,8 litra 43% wagowego wagiowo ługu sodowego w temperaturze 55°C i utlenia się powietrzem przez 3,5 godzin do spadku wartości pH poniżej 4. Następnie doprowadza się do końca tworzenie się $\alpha\text{-FeOOH}$ przez równomierne doprowadzanie w temperaturze 80°C 1,9% wagowego ługu sodowego i powietrza. Pod koniec tworzenia się pigmentu wkrapla się roztwór 30 g $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w 400 ml H_2O . Po wymyciu siarczanów suszy się $\alpha\text{-FeOOH}$ w temperaturze 120°C i wygrzewa się na powietrzu w temperaturze 660°C przez 30 minut. Po redukcji wilgotnym wodorem w temperaturze 300°C przez 30 minut uzyskano następujące wskaźniki: $\text{Br}/\rho = 430 \text{ G cm}^3/\text{g}$, $I_{\text{H}_C} = 323 \text{ Oe}$, powierzchnia właściwa = 27 m²/g i odporność na utlenianie = 106°C.

Przykład Vb i c. Magnetyt z przykładu Va traktuje się morfoliną według przykładu Ib. Wyniki zestawia się w tablicy 1.

Tablica 1

Przykład nr	Substancja	Ilość	Odporność na utlenianie (°C)
Va	—	—	106
Vb	morfolina	2,1 wag.	151
Ve	morfolina	5,0 wag.	178

Przykład VIa. Według przykładu Va stosując 100 g/l FeSO_4 i 28,8 g ZnSO_4 i dodając 14,1 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 2 litrach 23% NaOH wytwarza się zawiesinę zarodków $\alpha\text{-FeOOH}$. Następnie dodaje się 3,6 litrów roztworu FeSO_4 o 216 g/l FeSO_4 i 22,3 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ postępuje się dalej według przykładu Va. Pod koniec tworzenia się pigmentu wkrapla się 25 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ w 880 ml H_2O . Po osuszeniu produkt wygrzewa się w temperaturze 780°C przez 30 minut, redukuje się wilgotnym wodorem w temperaturze 420–450°C przez 60 minut i chłodzi się pod azotem do temperatury pokojowej. Ustalono następujące wskaźniki: $\text{Br}/\rho = 460 \text{ G cm}^3/\text{g}$, $I_{\text{H}_C} = 430 \text{ Oe}$ i odporność na utlenianie 120°C.

Przykład VIb. Według przykładu Ib traktuje się morfoliną produkt otrzymany według przykładu VIa.

Przykłady VIc—Vif. Postępuje się w sposób niżej podany. Miesza się w kolbie 400 g magnetytu z podanymi w tablicy z ilościami substancji

i ogrzewa się przez 1 godzinę do temperatury około 150–200°C i ponownie chłodzi pod azotem. Wynik stabilizowania podany jest w tabelicy 2. Przykład porównawczy 6f z cykloheksanem wykazuje nie-
skuteczność czystego związku węglowodorowego.

Tabelica 2

Przykład nr	Substancja	Ilość % wagowych	Odporność na utlenianie °C
VI a	—	—	120
VI b	morfolina	2,5	178
VI c	N-(2-hydroksyetylo)-piperazylna	3,0	194
VI d	1,2,4-triazol	3,0	182
VI e	3-amino-1,2,4-triazol	3,0	212
VI f	cykloheksan	9,0	120

Szczególnie skutecznymi substancjami wśród badanych są morfolina, N-(3-aminopropilo)-morfolina, N-(2-hydroksyetylo)-piperazylna, 1,2,4-triazol i 3-amino-1,2,4-triazol.

Dobrego wyniku można spodziewać się stosując inne związki heterocykliczne zawierające azot względnie ich pochodne i aminopodstawione pochodne. Z tabelicy 1 wynika również zależność działania stabilizującego od dawki. Oczywiście zależy ono od samego magnetytu i środka stabilizującego. Pewne działanie stabilizujące obserwuje się już przy dawce poniżej 1%. Wyraźnie skuteczne są jednak dawki 2–5% wagowych w stosunku do stabilizowanego pigmentu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania drobnoziarnistych ferromagnetycznych pigmentów magnetytowych o odporności na działanie utleniające powietrze co najmniej 150°C, korzystnie powyżej 170°C, o powierzchni właściwej większej niż 12 m²/g i o średnim stosunku długości do grubości około 2–20, korzystnie 6–10, **znamienny tym**, że drobnoziarniste igielkowe ferromagnetyczne tlenki żelaza

otrzymane w znany sposób traktuje się w atmosferze nieutleniającej co najmniej jednym heterocyklicznym związkiem organicznym, ewentualnie podstawionym, w którym co najmniej jeden z heteroatomów jest atomem azotu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tlenki żelaza traktuje się heterocyklicznym związkiem organicznym zawierającym 1–3 atomów azotu jako heteroatomy.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że tlenki żelaza traktuje się heterocyklicznym związkiem organicznym zawierającym atom tlenu albo siarki jako heteroatomy.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że tlenki żelaza traktuje się podstawionym, heterocyklicznym związkiem organicznym zawierającym jako podstawniki grupy hydroksylowe, alkilowe, aminowe jednoalkiloaminowe, dwualkiloaminowe, alkoksylowe, alkiloksylowe, alkiloalkoksylowe i/lub triogrupy.

5. Sposób według zastrz. 3, **zamienny tym**, że jako heterocykliczny związek organiczny stosuje się morfolinę.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako heterocykliczny związek organiczny stosuje się 1,2,4-triazol.

7. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako podstawiony heterocykliczny związek organiczny stosuje się N-(2-hydroksyetylo)-piperazylnę.

8. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako heterocykliczny związek organiczny podstawiony grupą aminową stosuje się 3-amino-1,2,4-triazol.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pigmenty magnetytowe traktuje się parami związku organicznego heterocyklicznego zawierającego azotowe grupy funkcyjne.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że traktowanie pigmentu magnetytowego heterocyklicznymi związkami organicznymi prowadzi się w złożu fluidalnym stosując azot jako gaz nośny.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tlenki żelaza traktuje się heterocyklicznym związkiem organicznym zawierającym azotowe grupy funkcyjne w ilości 0,05–10%, korzystnie 2–5% wagowych w stosunku do tlenków.

