



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 028 796**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
13.07.83

51 Int. Cl.³ : **B 22 F 1/02**, C 09 D 5/23,
H 01 F 1/06

21 Anmeldenummer : 80106768.7

22 Anmeldetag : 04.11.80

54 Beschichtete magnetische Metall- und Legierungspigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

30 Priorität : 13.11.79 DE 2945687
22.07.80 DE 3027757

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
20.05.81 Patentblatt 81/20

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 13.07.83 Patentblatt 83/28

84 Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT NL

56 Entgegenhaltungen :
DE C 893 566
FR A 1 081 148
US A 4 133 677

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie,
4. Aufl., Bd 10 S. 411-416 u. S. 397 sowie Bd. 18, S.
545-551

Römpps Chemie Lexikon, 1975, S. 2852

73 Patentinhaber : BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

72 Erfinder : Biermann, Hans-Peter, Dr.
Bethelstrasse 52
D-4150 Krefeld 1 (DE)
Erfinder : Steinberger, Helmut, Dr.
Winand-Rossi-Strasse 36
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder : Botta, Arthur, Dr.
Buschstrasse 149
D-4150 Krefeld 1 (DE)
Erfinder : Naumann, Rolf, Dr.
Buschstrasse 165
D-4150 Krefeld 1 (DE)
Erfinder : Leitner, Lutz, Dr.
Buschstrasse 151
D-4150 Krefeld 1 (DE)
Erfinder : Heine, Heinrich, Dr.
Baerenstrasse 13
D-4150 Krefeld 1 (DE)

EP 0 028 796 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).

Beschichtete magnetische Metall- und Legierungspigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung
und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft nicht-pyrophore magnetische Metall- und Legierungspigmente, welche oberflächlich ein Material auf Basis von Kieselsäureestern enthalten, ein verfahren zur Herstellung dieser Pigmente sowie die Verwendung derselben zur Fertigung magnetischer Aufzeichnungsmedien.

5 Der ständig wachsende Bedarf nach qualitativ immer hochwertigeren Materialien für die Magnet-
aufzeichnung hat in den letzten Jahren zur Entwicklung magnetischer Metall- und Legierungspigmente,
vornehmlich auf Basis von Eisen, Kobalt und/oder Nickel, geführt. Diese zeichnen sich gegenüber den
konventionellen Eisenoxid- und Chromdioxidpigmenten durch erheblich größere Energieprodukte aus
und erlauben die Herstellung von Magnetogrammträgern überlegener Speicherdichte bei gleichzeitiger
10 Verringerung der Einsatzmenge magnetisch wirksamen Materials.

Einer der Gründe dafür, daß sich diese Pigmente auf dem Markt bislang nicht haben durchsetzen
können, ist ihre hohe chemische Reaktivität. Metallteilchen in Pigmentgröße haben eine so große Affinität
zu Sauerstoff, daß sie sich — werden sie bei Raumtemperatur plötzlich der Einwirkung von Luft
ausgesetzt — spontan unter Aufglühen in Metalloxide umwandeln (vgl. Römpps Chemie-Lexikon, 7.
15 Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1975, Seite 2852): Sie sind pyrophor und müssen
daher immer unter Inertbedingungen gehandhabt, transportiert und verarbeitet werden.

In der Vergangenheit hat es an Versuchen, durch geeignete Maßnahmen diesen entscheidenden
Nachteil zu vermeiden, nicht gefehlt. So ist es bekannt, daß den Metallteilchen durch oberflächliche
Anoxidation der pyrophore Charakter genommen werden kann. Hierdurch wird, jedoch ein beträchtlicher
20 Teil des magnetisch hochwertigen Metallteilchens in ein magnetisch geringerwertiges Oxid überführt,
was in einer Abnahme der Sättigungsmagnetisierung und der Remanenz seinen Ausdruck findet.

Man hat auch versucht, Metallteilchen durch Behandlung mit polymeren organischen Bindemitteln
unter Bildung sogenannter Masterbatches gegen Luftoxidation zu schützen. Diese Maßnahme vermeidet
zwar den oben diskutierten Verlust an metallischer Substanz, erfordert aber die Anwendung großer
25 Mengen an Polymer, wenn eine befriedigende Umgebungsstabilität erzielt werden soll. Je höher indes der
Polymeranteil im Masterbatch ist, desto problematischer wird dessen Verwendung zur Herstellung eines
mit Pigmenten hochgefüllten magnetischen Aufzeichnungsmediums. Darüber hinaus kann das zur
Stabilisierung verwendete Polymer bei einer späteren Verarbeitung des Masterbatches mit chemisch
andersartig aufgebauten Bindemitteln zu Unverträglichkeiten führen. Ein so geschütztes Pigment ist
30 daher nur sehr begrenzt einsetzbar.

Zu den bekannten Schutzmaßnahmen gehört ferner die Behandlung der Metallpulver mit Polymere
bildenden Verbindungen und zwar in der Weise, daß Polymerschichten auf den Metallteilchen erzeugt
werden.

Auch ist die Anwendung von Silanhaftvermittlern bei magnetischen Pigmenten bekannt, so aus der
35 US-PS 4 076 890 zur Verbesserung der Festigkeit magnetisierbarer Schichten und aus der japanischen
Offenlegungsschrift 51-104 594, die die Verbesserung der Stabilität und der Dispergierbarkeit magneti-
scher Metallpigmente in Bindemitteln beinhaltet. Mit Silanhaftvermittlern behandelte Pigmente können
aber nicht in unterschiedlichen Bindemittelsystemen gleichgut eingearbeitet werden.

Aus der DE-C-893.566 ist es bekannt, Carbonyleisen in bindemitteln aus Ortho- oder Disilicaten
40 einzubetten. Dadurch werden die Einzelteilchen, der Größe oberhalb der von Magnetpigmenten, in einen
Verbund zusammengehalten und können somit leichter zu Masseisen verpreßt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, nichtpyrophore magnetische Metall- und
Legierungspigmente für Aufzeichnungszwecke zur Verfügung zu stellen, welche die erwähnten Nachteile
nicht besitzen.

45 Bei der Bearbeitung dieser Problemstellung wurde überraschenderweise gefunden, daß beschich-
tete magnetische Metall- und Legierungspigmente mit einer Beschichtung aus mindestens einem ortho-
Kieselsäureester und/oder dessen Hydrolysaten und/oder Kondensaten in einer Menge von 0,2 bis 30
Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, vor dem
Angriff von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit geschützt sind.

50 Weiterhin wurde gefunden, daß diese oberflächliche Schutzschicht Korrosionsinhibitoren enthalten
kann, wodurch die Beständigkeit der Pigmente noch weiter gesteigert wird.

Die so geschützten Metallteilchen lassen sich sehr gut dispergieren, und es treten mit handelsübli-
chen Bindemitteln keinerlei Verträglichkeitsprobleme auf.

Die vorliegende Erfindung beschreibt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Pigmente.

55 Pyrophore magnetische Metall- und Legierungspulver, welche nach der Lehre der vorliegenden
Erfindung gegen Angriffe von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit geschützt werden können, sind in der
Literatur beschrieben. Sie bestehen im wesentlichen aus Eisen, Kobalt und Nickel oder aus Legierungen,
welche diese drei ferromagnetischen Metalle miteinander bilden können. Sie enthalten gegebenenfalls
0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Fremdelemente, wie z. B. Cadmium, Blei, Calcium, Zink,
60 Magnesium, Aluminium, Chrom, Wolfram, Phosphor oder Bor. Die pyrophoren Metall- und Legierungs-
pigmente können außerdem kleinere Mengen Wasser, Oxide oder Oxidhydroxide enthalten. Sie können
hergestellt werden durch elektrolytische Abscheidung aus den entsprechenden Salzlösungen an einer

Quecksilberkathode, durch Zersetzung der entsprechenden Metallcarbonyle, durch Reduktion der entsprechenden Metallionen aus ihren Lösungen mit Hilfe ebenfalls gelöster Reduktionsmittel wie Boranat, Hypophosphit usw., durch Reduktion mit gasförmigen Reduktionsmitteln (üblicherweise Wasserstoff) aus den entsprechenden Oxiden, Oxidhydroxiden, Oxalaten, Formiaten usw. bei Temperaturen oberhalb 250 °C oder nach einem der weniger gebräuchlichen Verfahren, die in der Literatur erwähnt sind. Es kann sich um isometrische oder anisometrische Teilchen handeln, die entweder weitgehend homogen aufgebaut sind oder aber mehr oder weniger stark in einzelne aneinanderhaftende Metallkerne zergliedert sind. Aufgrund ihrer überlegenen Eigenschaften als Aufzeichnungsträger werden Metallpulver bevorzugt, deren nadelförmige Einzelteilchen durchschnittlich nicht mehr als 5 Poren aufweisen und durchschnittlich aus nicht mehr als 2 Metallkernen bestehen. Derartige pyrophore Metallpulver werden in der europäischen Patentanmeldung EP-AI-15 485 beschrieben.

Kieselsäureester, die die erfindungsgemäße Schutzfunktion ausüben, sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



deren Hydrolysate einschließlich der Teilhydrolysate sowie die aus den Hydrolysaten bzw. Teilhydrolysaten gegebenenfalls unter Mitwirkung der monomeren, unverseiften Kieselsäureester gebildeten Kondensate.

R bedeutet darin einen gegebenenfalls verzweigten und/oder durch Sauerstoffbrücken ein- oder mehrfach unterbrochenen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl- oder Aralkylrest. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest kann linear aufgebaut sein; bevorzugt wird jedoch ein mindestens einmal verzweigter Kohlenwasserstoffrest. Beispiele hierfür sind die Reste Isopropyl, t-Butyl, 3-Methylbutyl, 2-Ethylhexyl, Octadecyl, Oleyl. Beispiele für Cycloalkylreste sind Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Der Arylrest kann ein Phenylrest sein. Bevorzugt wird indes ein Alkyl-substituierter Phenylrest (Aralkylrest), wobei besonders bevorzugt ist, wenn sich der oder die Alkylreste in o-Stellung zur Esterbindung befinden. Beispiele hierfür sind die Reste o-Tolyl, o,o'-Xylyl- oder o,o'-Diethylphenyl. Beispiele für andere Aralkylreste sind Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl.

R' stellt eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dar. Der Alkylrest R' kann verzweigt sein; bevorzugt wird jedoch ein linearer unverzweigter Kohlenwasserstoffrest wie Methyl oder Ethyl.

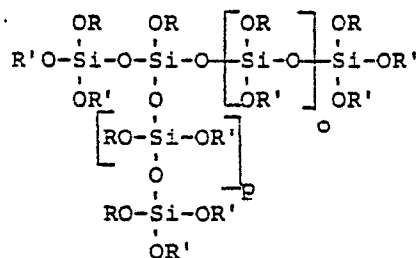
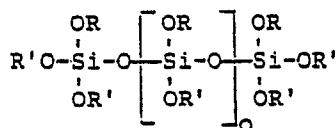
n bedeutet eine Zahl von 0 bis 4, bevorzugt 1 bis 3.

Kieselsäureester der angegebenen Art sind nach dem Stand der Technik auf vielfältige Weise darstellbar, vgl. W. Noll, Chemie und Technologie der Silikone, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1968, Seite 554 ff. Für den erfindungsgemäßen Einsatzzweck werden Herstellungsverfahren bevorzugt, die es gestatten, die Ester ohne größeren Aufwand völlig frei von sauren Verunreinigungen (besonders Halogenwasserstoffen) zu erhalten, da diese bekanntermaßen die Korrosion von Metall fördern können.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann die Oberfläche der Metallteilchen mit nur einem Ester, dessen Hydrolysat und/oder Kondensat belegt sein. Die Oberflächenschicht kann aber auch aus zwei oder mehreren Kieselsäureestern, deren Hydrolysaten bzw. Cohydrolysaten und/oder Kondensaten bzw. Cokondensation gebildet werden. Es ist demzufolge auch nicht unbedingt erforderlich, daß die zur erfindungsgemäßen Verwendung kommenden Kieselsäureester einheitliche Verbindungen sind. Vielmehr ist es durchaus möglich, bei deren Herstellung evtl. anfallende Reaktionsgemische unmittelbar zur Stabilisierung einzusetzen. Dadurch entfällt die Notwendigkeit einer mitunter sehr aufwendigen und teuren Reinigung.

Man kann auch anstelle der monomeren ortho-Kieselsäureester von vornherein deren Umsetzungsprodukte mit für die vollständige Hydrolyse derselben nicht ausreichenden mengen Wasser zur Beschichtung der Metallteilchen einsetzen.

Durch die nicht vollständige Hydrolyse entstehen Polykieselsäureester, die beispielsweise durch folgende Formeln beschrieben werden können:



wobei R einen gegebenenfalls verzweigten und/oder durch Sauerstoffbrücken ein- oder mehrfach unterbrochenen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl- oder Aralkylrest oder ein Wasserstoffatom bedeuten kann. R' steht für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ist gegebenenfalls gleich R. o und p sind Zahlen von 0 bis 50, bevorzugt von 1 bis 35.

Die Menge an Kieselsäureester, die mindestens angewandt werden muß, um den Metallteilchen den pyrophoren Charakter zu nehmen, hängt von der Teilchengröße, der spezifischen Oberfläche (BET-Stickstoff-Adsorptionsmethode) und der Porosität der Pigmente ab. Außerdem geht der Reduktionsgrad der Pigmente ein : Materialien, die kleinere Mengen Oxide oder Oxidhydroxide enthalten, lassen sich — bei vergleichbarer Teilchengröße, BET-Oberfläche und Porengehalt — mit geringeren Mengen stabilisieren als vollständig durchreduzierte Metallpulver. Mit Hilfe einfacher Testversuche ist es einem Fachmann ohne weiteres möglich, die Mindestmenge zu ermitteln. Da es in den meisten Fällen jedoch nicht nur darauf ankommt, den Metallteilchen den pyrophoren Charakter zu nehmen, sondern ein Erhalt der magnetischen Kenngrößen bei Lagerung an der Luft über einen längeren Zeitraum hinweg gewünscht wird, wird man ohnedies die Behandlung mit einer etwas größeren Menge an Kieselsäureester als der Minimalmenge vornehmen, zumal sich die oberflächliche Schutzschicht bei der späteren Verarbeitung in keiner Weise nachteilig auswirkt.

Die beanspruchten beschichteten magnetischen Metall- und Legierungspigmente enthalten daher oberflächlich mindestens einen ortho-Kieselsäureester der angegebenen Art, dessen Hydrolysat und/oder Kondensat in einer Menge von 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, und besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%. Obgleich die in den Ansprüchen 1 und 2 beanspruchten magnetischen Metall- und Legierungspigmente auch dann, wenn sie fertig verarbeitet in das handelsübliche Bindemittel eines magnetischen Aufzeichnungsmediums eingebettet sind, bereits an sich eine bemerkenswert große Resistenz gegen elektrochemische Korrosionsprozesse zeigen, kann für einige Verwendungszwecke eine noch höhere Widerstandsfähigkeit wünschenswert sein.

Es wurde gefunden, daß dies bei magnetischen Metall- und Legierungspigmenten erreicht ist, die zusätzlich zur Kieselsäureester-Beschichtung einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthalten. Die so behandelten Metallpulver als solche zeigen eine erhöhte Stabilität gegenüber Luftoxidation in Atmosphären unterschiedlicher relativer Luftfeuchten.

Als Korrosionsinhibitoren können die nach dem Stand der Technik zugänglichen und wirksamen Verbindungen eingesetzt werden, z. B. höhere Amine, Aldehyde, Alkohole oder Ketone, Amidine, Guanidine, heterocyclische Verbindungen mit Stickstoff und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel als Heteroatome (Urotropin, Pyrazole, Imidazole, Imidazoline, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Triazole, Triazine, Pyridine sowie die entsprechenden Benzol-anellierten Systeme wie Benzimidazole, Benzothiazole, Benzotriazole, Chinoline oder Isochinoline, Chinazoline und andere) Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, organische Acetylenderivate, organische Nitroverbindungen, Phosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren und deren Derivate und Salze, stickstoffhaltige Phosphon- oder Phosphonocarbonsäuren sowie deren Derivate und Salze, organische und anorganische Salze von Carbonsäuren wie Acetate, Benzoate, Cinnamate, Salicylate und andere, organische und anorganische Phosphate (Polyphosphate), Phosphite und Sulfonate usw. Selbstverständlich können auch geeignete Mischungen dieser Mittel verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind magnetische Metall- und Legierungspigmente, in denen die Korrosionsinhibitoren in der Kieselsäureester-Schicht Verbindungen aus der Reihe der Benzotriazole, der Benzothiazole, der Benzimidazole, der Guanidine, der Amidine und/oder der Metallsalze der Carbonsäuren sind und in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 4 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Metall, vorliegen.

Das Aufbringen der stabilisierenden Schutzschicht auf die pyrophoren magnetischen Metall- und Legierungspigmente kann durch Behandlung derselben mit den zuvor durch Verdampfen oder Verdüsen in einen feinverteilten Zustand überführten Kieselsäureestern in dafür geeigneten Apparaturen (Wirbelschichtreaktor, Drehrohr etc.) erfolgen, gegebenenfalls unter Mitwirkung von Wasserdampf und/oder katalytisch aktiver Stoffe und erforderlichenfalls bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur.

Es wird jedoch bevorzugt, die Stabilisierung in der flüssigen Phase vorzunehmen, und zwar in der Weise, daß die unbehandelten Pigmente in Suspensionen in organischem und/oder wäßrigem Medium mit mindestens einem ortho-Kieselsäureester und/oder Polykieselsäureester und gegebenenfalls mindestens einem Korrosionsinhibitor behandelt werden, danach von der organischen und/oder wäßrigen Phase abgetrennt und bei Temperaturen zwischen 50 und 250 °C getrocknet werden.

Als organische Medien sind niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, niedere Ketone wie Aceton, Butanon-(2) und niedere Ether wie Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, gut geeignet. Da die magnetischen Metall- und Legierungspigmente vor der Stabilisierung selbstentzündlich sind und durch die Behandlung lediglich in einen thermodynamisch metastabilen Zustand überführt werden, wird man aus Sicherheitsgründen die Behandlung in organisch/wäßrigen Medien oder in Wasser selbst vornehmen. Gegebenenfalls können Hilfsmittel beigemischt werden, welche die Suspendierung der Pigmente erleichtern (dispergiermittel) und/oder die Hydrolyse bzw. Kondensation des Esters fördern. Dies sind beispielsweise kondensierte Phosphate, kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionogene Netzmittel bzw. Tenside, sauer oder alkalisch wirkende Substanzen oder Substanzgemische,

die in freier oder immobilisierter Form vorliegen können, pH-Wert stabilisierende Substanzen wie Puffergemische.

Das pyrophore magnetische Metall- oder Legierungspigment wird nach an sich bekannten Methoden im organischen und/oder wäßrigen Medium suspendiert. Kieselsäureester und gegebenenfalls Korrosionsinhibitoren können zu einem beliebigen Zeitpunkt vor, während oder nach der Bereitung der Suspension der flüssigen Phase zugesetzt werden, wobei im letzteren Fall die Zugabe zweckmäßigerweise direkt im Anschluß an die Suspendierung erfolgt. Der Pigment-Gehalt der Suspension bewegt sich im allgemeinen zwischen 5 und 50 Gew.-%.

Es hat sich in vielen Fällen als vorteilhaft erwiesen, das Pigment einige Zeit in Suspension zu belassen, bevor man es dann abtrennt und bei Temperaturen von 50 bis 250 °C, bevorzugt 80 bis 150 °C, trocknet. Während dieser Zeitspanne — bevorzugt eine halbe bis fünf Stunden — wird die Suspension bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Raumtemperatur, insbesondere bei 20 bis 90 °C, gerührt.

Besonders bevorzugt ist es, die Abtrennung der behandelten magnetischen Metall- und Legierungspigmente vom organischen und/oder wäßrigen Medium und ihre Trocknung miteinander zu kombinieren, indem man die Suspension einer Sprühtrocknung unterwirft. Hierbei kann die Temperatur des Trocknungsgases bis zu 500 °C betragen. Die sprühgetrockneten, beschichteten Pigmente können einer zusätzlichen Wärmebehandlung bei den oben angegebenen Temperaturen unterzogen werden und gegebenenfalls aus einer Inertgasatmosphäre in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre überführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird normalerweise unter weitestgehendem Ausschluß von Sauerstoff in Inertgasatmosphäre (unter « Inertgasatmosphäre » wird hier auch Vakuum verstanden), in der Regel Stickstoff, durchgeführt, um eine Oxidation der magnetischen Metall- und Legierungspigmente zu vermeiden. Erst nach vollzogener Trocknung bzw. Temperung wird das beschichtete Pigment an die Luft gebracht. Gegebenenfalls kann die Inertgasatmosphäre durch dosierte Zugabe von Sauerstoff oder Luft allmählich gegen Luftatmosphäre ausgetauscht werden. So kann sichergestellt werden, daß evt. noch vorhandene aktive Zentren, die bei direktem Zutritt von Luftsauerstoff sofort oxidieren würden und durch die dabei freigesetzte Energie als Initialzündquelle für die gesamte Pigmentmenge wirken könnten, gefahrlos passiviert werden. Diese Passivierung kann selbstverständlich auch mit anderen Sauerstoffhaltigen Gasgemischen als Luft vorgenommen werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß es selbst für den Fachmann außerordentlich überraschend ist, daß das beschriebene Verfahren trotz der Verwendung protischer Medien zum Erfolg führt, ohne daß die magnetischen Metall- und legierungspigmente hierbei leiden. Die Sättigungsmagnetisierung sinkt um höchstens den Prozentsatz, den die nicht-magnetische Schutzhülle gewichtsmäßig im beanspruchten Pigment ausmacht. Der scheinbar stärkere Abfall der remanenten Magnetisierung, der an Pulverproben teilweise beobachtet wurde, ist bedingt durch Textur- bzw. Packungseinflüsse und schlägt sich in der Bandremanenz nicht nieder.

Die erfindungsgemäßen nicht-pyrophoren beschichteten magnetischen Metall- und Legierungspigmente lassen sich nach den bekannten Methoden zu Dispersionen der Pigmente in Bindemitteln und Lösungsmitteln verarbeiten, die dann zur Herstellung der Eigentlichen magnetischen Aufzeichnungsmedien verwendet werden können. Dabei fällt ihr ausgezeichnetes Dispergierverhalten sowohl in organischen als auch in wäßrigen Systemen auf. Unverträglichkeiten konnten nicht beobachtet werden. Vielmehr wurde unerwarteterweise festgestellt, daß bei der Herstellung der Dispersionen die Bindermenge ohne nachteilige Folgen um den Anteil reduziert werden kann, der gewichtsmäßig der stabilisierenden Schutzschicht auf den Pigmenten entspricht, ein nicht zu unterschätzender Vorteil insbesondere dann, wenn hohe Pigmentfüllgrade gefordert sind.

Grundsätzlich können in Verbindung mit den erfindungsgemäßen beschichteten magnetischen Metall- und Legierungspigmenten die nach dem Stand der Technik für die Fertigung von Magnetogrammträgern üblichen Bindemittel eingesetzt werden, wie z. B. Copolymere von Vinylchlorid mit Vinylacetat einschließlich der Varianten, die Carboxyl-, Hydroxyl- oder Epoxidgruppen enthalten, Copolymere von Vinylchlorid mit Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern einschließlich der durch partielle Verseifung zugänglichen Hydroxylgruppen-haltigen Versionen, Copolymere von Vinylchlorid mit ungesättigten OH-Gruppenhaltigen Monomeren, mit Acrylnitril oder Vinylidenchlorid, Copolymere von Acrylsäureestern mit Acrylnitril, mit Vinylidenchlorid oder mit Styrol sowie die analogen Copolymere von Methacrylsäureestern, Copolymere von Vinylidenchlorid oder Butadien mit Acrylnitril, Polyvinylfluoride, Polyvinylacetale wie Polyvinylformale oder Polyvinylbutyrale, Polyurethanelastomere, Polyamidharze, Polyesterharze, Binder auf Cellulose-basis, Binder auf Basis synthetischer Kautschuke, ungesättigte Polyesterharze, Phenoplaste, Aminoplaste, Epoxidharze in Verbindung mit Härtern, reaktiv modifizierte Alkydharze, mit Isocyanat-Gruppen modifizierte Polyether, Binder auf Basis von Polyurethanpräpolymeren mit reaktionsfähigen Isocyanatgruppen. Selbstverständlich können auch geeignete Gemische dieser Bindemittel verwendet werden.

Bei der Erstellung der Pigmentdispersionen können zum geeigneten Zeitpunkt Additive zugesetzt werden, wie sie üblicherweise bei der Fertigung magnetischer Aufzeichnungsmedien Verwendung finden: Dispergiermittel, Gleitmittel, Weichmacher, Fungizide, Alterungsstabilisatoren, Antistatika, nicht-magnetisierbare Füllstoffe bzw. Pigmente.

Beschichtete magnetische Metall- und Legierungspigmente gemäß der vorliegenden Erfindung

können zur Fertigung magnetischer Aufzeichnungsmedien jeglicher Art verwendet werden, wie z. B. Tonbänder, Videobänder, Instrumentationsbänder, Computerbänder, flexible und starre Magnetkarten, flexible Magnetscheiben, starre Magnetplatten, Trommelspeicher.

- Derartige magnetische Informationsträger werden eingesetzt für Bild- und Tonaufzeichnung, zur
 5 Speicherung von Meßdaten, als externe Speicher für Datenverarbeitungsanlagen, zu Archivierungszwecken, für Textverarbeitungssysteme, für Identifikationssysteme wie Ausweise, Kreditkarten, Fahrkarten.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele im einzelnen erläutert, die den Anmeldungsgegenstand jedoch in keiner Weise einschränken. Die in den Beispielen angegebenen magnetischen Daten
 10 wurden in einem Feld von 3,5 KOe gemessen.

Beispiel 1

20 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^Hc :
 15 772 Oe, Br/ρ : 1 102 $Gg^{-1} cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1 855 $Gg^{-1} cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,59) wurden mit Hilfe einer Mischsirene in 200 g destilliertem Wasser dispergiert. Während dieses Vorgangs wurden 4 g Kieselsäuretetraethyl-
 ester zugegeben. Die Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen im Stickstoffstrom 10 Stunden bei
 105 °C getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde eine Probe an die Luft gebracht und pulverisiert. Die
 20 magnetischen Pulverdaten dieser Probe wurden sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in
 dünner Schicht bei 25 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit (B) gemessen :

	A	B
25 I^Hc (Oe)	759	765
Br/ρ ($Gg^{-1} cm^3$)	990	935
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1} cm^3$)	1 710	1 614
$Br/4 \pi I_s$	0,58	0,58

30

Beispiel 2

3,7 g des nach Abtrennung der Leichtsieder (Restdruck 20 mbar, Sumpftemperatur bis 95 °C)
 erhaltenen Produktes der Umsetzung von 1 Mol Kieselsäuretetraethylester mit 1 Mol n-Octadecanol
 35 wurden in einer Mischung aus 120 g Butanon-(2) und 30 g destilliertem Wasser gelöst. Mittels eines
 Dissolvers wurden 15 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren
 Metallpigments (I^Hc : 1 126 Oe, Br/ρ : 1 233 $Gg^{-1} cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1 950 $Gg^{-1} cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,63) in dieser
 Lösung dispergiert. Nachdem die resultierende Suspension 75 Minuten bei 65 °C gerührt worden war,
 40 wurden Lösungsmittel und Spaltprodukte der Ester-Hydrolyse bzw. -Kondensation am Rotationsverdampfer
 bei einem Restdruck von 30 mbar und Temperaturen bis zu 80 °C verdampft. Das granulatformige
 Material wurde eine Stunde lang unter Inertgas einer Wärmebehandlung bei 90 °C unterworfen. Eine
 Probe des erkalteten Produktes wurde an der Luft aufgerieben. Die an dieser Probe sofort (A) und nach
 zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25 °C und 65 % relativer Luftfeuchte (B) bestimmten
 45 magnetischen Pulverdaten waren :

	A	B
50 I^Hc (Oe)	1 115	1 121
Br/ρ ($Gg^{-1} cm^3$)	1 043	1 020
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1} cm^3$)	1 658	1 619
$Br/4 \pi I_s$	0,63	0,63

55

Beispiel 3

3a

10,4 g 2-Ethylhexyloxytriethoxysilan wurden in einer Mischung aus 315 g Ethanol und 135 g
 60 destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zusatz von Essigsäure auf 4,5 eingestellt und die
 Lösung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 50 g eines pyrophoren Eisenpigments (I^Hc :
 714 Oe, Br/ρ : 973 $Gg^{-1} cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1 864 $Gg^{-1} cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,52) mittels eines Dissolvers in dieser
 Lösung dispergiert. Die Pigmentsuspension wurde 1 Stunde bei 50 °C gerührt und anschließend in einen
 Laborsprühtrockner (IRA-Mini-Sprühtrocknungsanlage HO) eingespeist, der mit Stickstoff betrieben
 65 wurde (Trocknungsgastemperatur zwischen 180 und 200 °C). Das sprühgetrocknete Pigment wurde noch

1 Stunde unter Stickstoff bei 100 °C getempert, bevor dann eine Probe des feinteiligen Materials an Luft gebracht wurde. Die magnetischen Pulverdaten dieser Probe wurden sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25 °C und 65 % (B) bzw. 95 % (C) relativer Luftfeuchtigkeit gemessen :

5

	A	B	C
I^H_c (Oe)	769	775	780
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	810	805	738
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 687	1 665	1 538
$Br/4 \pi I_s$	0,48	0,48	0,48

3b

15

8,6 g 2-Ethylhexyloxytriethoxysilan wurden in einer Mischung aus 160 g Ethanol und 65 g destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zusatz von Essigsäure auf 4,5 eingestellt und die Lösung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Unterdessen wurde eine Suspension von 50 g des gleichen pyrophoren Eisenpigments wie in Beispiel 3a in einer Mischung aus 155 g Ethanol und 70 g destilliertem Wasser, in der zuvor 1 g 1,2-Pentamethylenbenzimidazol gelöst worden waren, bereitet. Unter Zuhilfenahme eines Intensivrührers wurde diese Suspension mit der Silanlösung verdünnt und wie in Beispiel 3a weiter verfahren. Die Messung der magnetischen Pulverdaten erfolgte ebenfalls wie in Beispiel 3a beschrieben und ergab :

25

	A	B	C
I^H_c (Oe)	771	770	773
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	798	800	758
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 695	1 667	1 610
$Br/4 \pi I_s$	0,47	0,48	0,47

3c

35

8,6 g 2-Ethylhexyloxytriethoxysilan und 1 g[®] Preventol Cl 6 (ethoxyliertes 2-Mercaptobenzimidazol, Bayer AG) wurden in einer Mischung aus 315 g Ethanol und 135 g destilliertem Wasser gelöst. Nachdem die Lösung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden 50 g des gleichen pyrophoren Eisenpigments wie in Beispiel 3a hierin suspendiert. Die weitere Arbeitsweise war die gleiche wie in Beispiel 3a. Die Messung der magnetischen Pulverdaten des stabilisierten Pigmentes ergab :

40

	A	B	C
I^H_c (Oe)	759	759	763
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	805	805	773
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 678	1 660	1 621
$Br/4 \pi I_s$	0,48	0,48	0,48

50

3d

8,6 g 2-Ethylhexyloxytriethoxysilan und 1 g 1-Hydroxybenzotriazol wurden in einer Mischung aus 315 g Ethanol und 135 g destilliertem Wasser gelöst. In dieser Lösung wurden 50 g des gleichen pyrophoren Eisenpigments wie in Beispiel 3a suspendiert. Die weitere Arbeitsweise war die gleiche wie in Beispiel 3a mit der Ausnahme, daß die Suspension unmittelbar nach der Bereitung zur Sprühtrocknung eingesetzt wurde. Die Messung der magnetischen Pulverdaten des stabilisierten Pigmentes ergab :

60

	A	B	C
I^H_c (Oe)	775	771	768
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	778	775	750
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 621	1 614	1 546
$Br/4 \pi I_s$	0,48	0,48	0,49

65

3e

Wie Beispiel 3c, nur wurde anstelle von 1 g[®] Preventol CI 6 1 g Cyclohexyliminokohlensäuredimorpholid eingesetzt. Die Messung der magnetischen Pulverdaten des stabilisierten Pigments ergab :

	A	B	C
I^Hc (Oe)	755	758	760
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	814	815	810
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 696	1 685	1 676
$Br/4 \pi I_s$	0,48	0,48	0,48

3f

Wie Beispiel 3b, nur wurde anstelle von 1 g 1,2-Pentamethylenbenzimidazol 1 g isophorondiamin-bis-caprolactamamidin eingesetzt. Die Messung der magnetischen Pulverdaten des stabilisierten Pigments ergab :

	A	B	C
I^Hc (Oe)	765	759	760
Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	804	795	802
$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 677	1 680	1 670
$Br/4 \pi I_s$	0,48	0,47	0,48

Zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit im Band wurden mit den stabilisierten Pigmenten sowie zum Vergleich mit dem unbehandelten pyrophoren Eisenpigment nach folgender Vorschrift kurze Probefolien hergestellt :

1 g Metallpigment wurde in 2,5 cm³ einer 12 gew.-%igen Lösung eines Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymerisats in gleichen Teilen Ethyl- und Butylacetat, welche außerdem 4 Gew.-% (bezogen auf Pigment) eines Dispergiemittels enthielt, auf einem Muller bei 6 kp Belastung mit 175 Umdrehungen dispergiert. Die erhaltene Lackprobe wurde mit einem 90 μ -Filmzieher auf eine 30 μ starke Polyesterfolie aufgezogen, in einem Magnetfeld ausgerichtet und anschließend getrocknet.

Um eine genauere Aussage zu ermöglichen, wurden von jeder Pigmentprobe mehrere Probefolien hergestellt und diese jeweils 48 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Sodann wurden Bandproben mit homogen glatter und geschlossener Oberfläche in eine Klimakammer eingebracht, in der konstant eine Temperatur von 55 °C und eine relative Luftfeuchte von 95 % herrschten. Der Zustand der Magnetschicht wurde bei 35-facher Vergrößerung im Auflicht beurteilt. Die Ergebnisse der Klimatischen Tests sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

	erste Rostspuren nach durchschnittlich \times Tagen Klimatest
nicht stabilisiertes Pigment	4
Probe 3 a	39
Probe 3 b	51
Probe 3 c	58
Probe 3 d	70
Probe 3 e	55
Probe 3 f	47

55

Beispiel 4

10 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^Hc : 844 Oe, Br/ρ 1 182 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1 917 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,62) wurden in einer Emulsion von 1,9 g Dodecyloxytriethoxysilan in einer Mischung aus 50 g 1,4-Dioxan und 30 g destilliertem Wasser mittels eines Kotthoff-Rührwerks suspendiert. Die Suspension wurde 3 Stunden bei 40 °C gerührt. Dann wurde abfiltriert und der Filterkuchen 8 Stunden im Stickstoffstrom bei 150 °C getrocknet. Eine Probe des wieder abgekühlten Produktes wurde an die Luft gebracht und zerkleinert. Die magnetischen Pulverdaten dieser Probe wurden sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit (B) gemessen :

	A	B	
5			
	I^Hc (Oe)	840	844
	Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 033	1 027
	$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 693	1 685
	$Br/4 \pi I_s$	0,61	0,61

Beispiel 5

10

4,4 g o-Methylphenoxytriethoxysilan wurden in einer Mischung aus 80 g Isopropanol und 20 g destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Ammoniakwasser auf 9 eingestellt. Dann wurden 15 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^Hc : 1 313 Oe, Br/ρ : 1 137 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1 935 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,59) mit Hilfe einer Mischsirene hierin dispergiert. Die Pigmentsuspension wurde noch 1 Stunde bei 85 °C gerührt. Es wurde abfiltriert und der Filterkuchen 9 Stunden im Stickstoffstrom bei 130 °C getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde eine Probe an Luft aufgerieben. Die sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit (B) an dieser Probe gemessenen magnetischen Pulverdaten waren :

20

	A	B	
25			
	I^Hc (Oe)	1 292	1 305
	Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	980	942
	$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 689	1 611
	$Br/4 \pi I_s$	0,58	0,58

Beispiel 6

30

285 g eines Gemisches bestehend aus :

- 25,7 Gew.-% Kieselsäuretetraethylester
- 43,3 Gew.-% 2-Ethylbutyloxytriethoxysilan
- 35 22,9 Gew.-% Bis(2-Ethylbutyloxy) diethoxysilan
- 6,8 Gew.-% Tris(2-Ethylbutyloxy) ethoxysilan
- 0,9 Gew.-% Ethanol

und

- 40 0,4 Gew.-% 2-Ethylbutanol

wurden in einer Mischung aus 6 750 g Ethanol und 2 250 g destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von Essigsäure auf 4,2 eingestellt. Nachdem die Lösung 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden 1 000 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^Hc : 1 050 Oe, Br/ρ : 1 182 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1 910 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,62) mit Hilfe eines Dissolvers hierin dispergiert. Die resultierende Suspension wurde 2 Stunden bei 45 °C gerührt und dann in einen Laborsprührockner (IRA-Mini-Sprührocknungsanlage HO) eingespeist, der mit Stickstoff betrieben wurde (Trocknungsgastemperatur zwischen 180 und 200 °C). Das sprühgetrocknete Pigment wurde noch 2 Stunden bei 110 °C unter Stickstoff getempert. Nach dem Erkalten wurde eine Probe des pulverförmigen Produkts an die Luft gebracht. An dieser Probe wurden 50 sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung in dünner Schicht bei 25 °C und 65 % relativer Luftfeuchte (B) folgende Magnetwerte gemessen :

	A	B	
55			
	I^Hc (Oe)	1 105	1 114
	Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	968	930
	$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 699	1 632
	$Br/4 \pi I_s$	0,57	0,57

60

Herstellung von Magnetbändern :

a) Physikalisch trocknendes Bindemittelsystem :

65 236 g des stabilisierten Metallpigments wurden in einer Lösung von 53 g Polyvinylchlorid/Polyvinyl-

acetat-Copolymerisat, 4,5 g Siliconöl und 6 g Dispergiermittel in 440 g einer Mischung aus gleichen Teilen Ethyl- und Butylacetat dispergiert und 3,5 Stunden in einer Perlmühle (Mahlkörper : Glaskugeln mit 1, 2 und 3 mm Durchmesser) gemahlen. Danach wurde filtriert, der Lack auf eine 12 μ starke Polyesterfolie aufgetragen und das im Lack dispergierte Eisenpigment in einem Magnetfeld ausgerichtet. 5 Anschließend wurde die Magnetschicht getrocknet. Die Schichtdicke im trockenen Zustand betrug ca. 6 μ .

Magnetische Messungen am Band ergaben :

10 I^H_C : 1 020 Oe (1 002 Oe)
Br : 3 050 G (3 150 G)
Br/Bs : 0,78 (0,78)

15 Im Klammern sind die Daten des entsprechenden Bandes mit unstabilisiertem Pigment angegeben. Beide Bänder haben bezüglich des magnetisch wirksamen Materials ähnliche Volumenfüllfaktoren.

b) Vernetzendes Bindemittelsystem :

20 275 g des stabilisierten Metallpigments wurden in einer Lösung von 14,4 g Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymerisat, 5 g Acrylnitril/Butadien-Copolymerisat, 19,4 g Polyesterurethan, 92,4 g Hydroxylgruppen-haltigem Polyacrylat und 8,5 g Dispergiermittel in einer Mischung aus 231 g Tetrahydrofuran, 115,5 g Methylisobutylketon und 51,7 g Cyclohexanon dispergiert. Anschließend wurde die Mischung 3,5 Stunden in einer Perlmühle (Mahlkörper : Glaskugeln mit 1, 2 und 3 mm Durchmesser) gemahlen. 30 Minuten vor Ende der Mahldauer wurden 19,4 g eines polyfunktionellen aliphatischen Isocyanats zur 25 Vernetzung des Bindemittelsystems zugesetzt. Danach wurde filtriert, der Lack auf eine 12 μ starke Polyesterfolie aufgetragen und das im Lack dispergierte Eisenpigment in einem Magnetfeld ausgerichtet. Der Magnetlack wurde anschließend getrocknet. Seine Dicke im trockenen Zustand betrug ca. 6 μ .

Magnetische Messungen am Band ergaben :

30 I^H_C : 1 039 Oe
Br : 2 700 G
Br/Bs : 0,76

35 c) Wäßriges, physikalisch trocknendes Bindemittelsystem :

240 g des stabilisierten Metallpigments wurden in 175 g destilliertem Wasser, welches 8 Gew.-% (bezogen auf Pigment) eines Dispergiermittels enthielt, suspendiert. Zu der Suspension wurde eine Mischung aus 200 g einer 50 %igen Dispersion eines Acrylat/Styrol-Copolymerisats und 10 g Butyldiglykolacetat gegeben und der gesamte Ansatz 3,5 Stunden in einer Perlmühle (Mahlkörper : Glaskugeln mit 1, 2 und 3 mm Durchmesser) gemahlen. Anschließend wurde filtriert, der Lack auf eine 12 μ starke Polyesterfolie aufgetragen und das im Lack dispergierte Eisenpigment in einem Magnetfeld ausgerichtet. 40 Danach wurde die Magnetschicht getrocknet. Die Schichtdicke im trockenen Zustand betrug ca. 6 μ .

45 Magnetische Messungen am Band ergaben :

I^H_C : 1 050 Oe
Br : 2 600 G
Br/Bs : 0,72

50

Beispiel 7

55 5,8 g des nach Abziehen der flüchtigen Anteile (Restdruck 18 mbar, Sumpftemperatur bis 175 °C) erhaltenen Produktes der Umsetzung von 1 Mol Kieselsäuretetraethylester mit 1 Mol 9-Octadecen-1-ol wurden in einer mit Ammoniak auf pH 6,8 eingestellten Mischung aus 270 g Isopropanol und 180 g destilliertem Wasser emulgiert.

Mittels eines Dissolvers wurden 50 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden 60 pyrophoren Metallpigmentes (I^H_C : 852 Oe, Br/ρ : 1 108 $Gg^{-1} cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1 847 $Gg^{-1} cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,60) in dieser Emulsion dispergiert. Die Suspension wurde 45 Minuten bei 50 °C gerührt und anschließend unter Inertbedingungen bei einer Trocknungsgastemperatur von etwa 200 °C sprühgetrocknet (IRA-Mini-Sprühtrocknungsanlage HO). Eine Probe des pulvrigen Produkts wurde an Luft gebracht. Die an dieser Probe sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 65 25 °C und 65 % relativer Luftfeuchte (B) bestimmten magnetischen Pulverdaten waren :

	A	B	
5			
	I^H_C (Oe)	875	912
	Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	938	868
	$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 662	1 506
	$Br/4 \pi I_s$	0,56	0,58

10 Beispiel 8

13 g 2-Ethoxyethoxytriethoxysilan wurden in einer Mischung aus 135 g Ethanol und 315 g destilliertem Wasser emulgiert. Dann wurden 50 g eines nadelförmigen pyrophoren Eisenpigments (I^H_C : 999 Oe, Br/ρ : 1 005 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1 771 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,57) in dieser Emulsion dispergiert. Die resultierende Suspension wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und sodann in einen Laborsprührockner (IRA-Mini-Sprührocknungsanlage HO) eingespeist, dessen Trocknungsgas Stickstoff eine Temperatur zwischen 200 und 220 °C hatte. Eine Probe des sprühgetrockneten Pigments wurde an die Luft gebracht. Die Messung der magnetischen Pulverdaten sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25 °C und 65 % relativer Luftfeuchte (B) ergab :

	A	B	
25			
	I^H_C (Oe)	993	1 002
	Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	832	787
	$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 540	1 438
	$Br/4 \pi I_s$	0,54	0,54

30 Beispiel 9

75 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^H_C : 845 Oe, Br/ρ : 1 150 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1 916 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,60) wurden mittels eines Dissolvers in einer Emulsion von 12,8 g Cyclohexyloxytriethoxysilan in einer Mischung aus 264 g Isopropanol und 396 g destilliertem Wasser suspendiert. Die Emulsion war zuvor durch Zugabe von Ammoniakwasser auf einen pH-Wert von 5 eingestellt worden. Die Metallpigmentsuspension wurde noch 30 Minuten bei 75 °C gerührt und dann unter Stickstoff einer Sprührocknung unterworfen (IRA-Mini-Sprührocknungsanlage HO, Trocknungstemperatur ca. 200 °C). Eine Probe des erkalteten Produktes wurde an Luft gebracht. Die magnetischen Pulverdaten dieser Probe wurden sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit (B) gemessen :

	A	B	
45			
	I^H_C (Oe)	882	917
	Br/ρ ($Gg^{-1}cm^3$)	958	934
	$4 \pi I_s/\rho$ ($Gg^{-1}cm^3$)	1 689	1 650
	$Br/4 \pi I_s$	0,57	0,57

50 Beispiel 10

330 g 2-Ethylbutyloxytriethoxysilan wurden bei 70 °C in Gegenwart einer immobilisierten Säure als Katalysator mit 18 g destilliertem Wasser, gelöst in 60 g Ethanol, umgesetzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde filtriert und dann bei einem Restdruck von 30 mbar und einer Temperatur von maximal 70 °C von leicht siedenden Bestandteilen befreit.

5 g des so erhaltenen Produktes wurden in einer Mischung aus 88 g Methanol und 352 g destilliertem Wasser emulgiert. In dieser Emulsion wurden 50 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^H_C : 714 Oe, Br/ρ : 973 $Gg^{-1}cm^3$, $4\pi I_s/\rho$: 1 864 $Gg^{-1}cm^3$, $Br/4\pi I_s$: 0,52) suspendiert. Die Suspension wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann bei einer Trocknungsgastemperatur zwischen 200 und 220 °C unter Inertbedingungen sprühgetrocknet (IRA-Mini-Sprührocknungsanlage HO).

Eine an Luft gebrachte Probe des feinteiligen Materials hatte unmittelbar nach Herstellung (A) bzw. nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner Schicht bei 25 °C und 65 % relativer Luftfeuchte (B) folgende magnetische Pulverdaten :

	A	B	
5			
	I ^H c (Oe)	697	736
	Br/ρ (Gg ⁻¹ cm ³)	877	827
	4 πI _s /ρ (Gg ⁻¹ cm ³)	1 786	1 681
	Br/4 πI _s	0,49	0,49

10 **Beispiel 11**

397 g eines Gemisches bestehend aus :

- 15 2,0 Gew.-% Kieselsäuretetraethylester
 53,4 Gew.-% 2-Ethylhexyloxytriethoxysilan
 40,3 Gew.-% Bis(2-Ethylhexyloxy) diethoxysilan
 3,7 Gew.-% Tris(2-Ethylhexyloxy) ethoxysilan
 und
 0,6 Gew.-% Ethanol

20 wurden in Gegenwart einer immobilisierten Säure als Katalysator bei 70 °C mit 17 g destilliertem Wasser, gelöst in 80 g Ethanol, umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, filtriert und dann bei einem Restdruck von 30 mbar und einer Temperatur von maximal 70 °C ausgeheizt.

25 50 g eines nadelförmigen, im wesentlichen aus Eisen Bestehenden pyrophoren Metallpigments (I^Hc : 1 094 Oe, Br/ρ : 1 086 Gg⁻¹ cm³, 4πI_s/ρ : 1 742 Gg⁻¹ cm³, Br/4πI_s : 0,62) wurden in einer Emulsion von 6 g des so erhaltenen Produkts in 440 g destilliertem Wasser dispergiert. Die suspension wurde am Rotationsverdampfer bei einem Restdruck von 30 mbar und Temperaturen bis zu 150 °C zur Trockne eingedampft und das granulatförmige Material unter Stickstoff abgekühlt. Eine Probe des erkalteten Produkts wurde aufgerieben und an Luft gebracht. Die an dieser Probe sofort (A) und nach zehntägiger Lagerung an Luft in dünner schicht bei 25 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit (B) bestimmten magnetischen Pulverdaten waren :

	A	B	
35			
	I ^H c (Oe)	1 050	1 096
	Br/ρ (Gg ⁻¹ cm ³)	890	874
	4 πI _s /ρ (Gg ⁻¹ cm ³)	1 561	1 558
	Br/4 πI _s	0,57	0,56

40

Ansprüche

- 45 1. Beschichtete magnetische Metall- und Legierungspigmente mit einer Beschichtung aus mindestens einem ortho-Kieselsäureester und/oder dessen Hydrolysaten und/oder Kondensaten in einer Menge von 0,2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%.
 2. Beschichtete magnetische Metall- und Legierungspigmente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ortho-Kieselsäureester eine Verbindung der allgemeinen Formel

50



ist, wobei R einen gegebenenfalls verzweigten und/oder durch Sauerstoffbrücken ein- oder mehrfach unterbrochenen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einen Aryl- oder Aralkylrest, R' einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, n = 0 bis 4, bevorzugt 1 bis 3, bedeuten.

3. Beschichtete magnetische Metall- und Legierungspigmente gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthält.

60 4. Beschichtete magnetische Metall- und Legierungspigmente gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsinhibitoren Verbindungen aus der Reihe der Benzotriazole, der Benzothiazole, der Benzimidazole, der Guanidine, der Amidine und/oder der Metallsalze von Carbonsäuren sind und in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Metall, vorliegen.

65 5. Beschichtete magnetische Metall- und Legierungspigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,

erhältlich durch eine Behandlung der unbehandelten Pigmente in Suspension in organischem und/oder wäßrigem Medium mit mindestens einem ortho-Kieselsäureester und/oder Polykieselsäureester und gegebenenfalls mindestens einem Korrosionsinhibitor, Abtrennung von der organischen und/oder wäßrigen Phase, Trocknung bei Temperaturen zwischen 50 und 250 °C und gegebenenfalls Überführung der Pigmente aus einer Inertgasatmosphäre in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre.

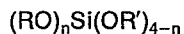
6. Verfahren zur Herstellung beschichteter magnetischer Metall- und Legierungspigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die unbehandelten Pigmente in Suspension in organischem und/oder wäßrigem Medium mit mindestens einem ortho-Kieselsäureester und/oder Polykieselsäureester und gegebenenfalls mindestens einem Korrosionsinhibitor behandelt werden, danach von der organischen und/oder wäßrigen Phase abgetrennt, bei Temperaturen zwischen 50 und 250 °C getrocknet und gegebenenfalls aus einer Inertgasatmosphäre in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre überführt werden.

7. Verwendung der beschichteten magnetischen Metall- und Legierungspigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsmedien.

Claims

1. Coated magnetic metal and alloy pigments having a coating of at least one ortho-silicate and/or hydrolysates thereof and/or condensates thereof in a quantity of from 0.2 to 30 % by weight, preferably from 1 to 20 % by weight and most preferably from 2 to 15 % by weight.

2. Coated magnetic metal and alloy pigments according to claim 1, characterised in that the ortho-silicate is a compound corresponding to the general formula



wherein R denotes an alkyl, cycloalkyl or alkenyl group with 1 to 20 C-atoms which may be branched and/or interrupted one or more times by oxygen bridges or it denotes an aryl or aralkyl group, R' denotes an alkyl group with 1 to 4 C-atoms which may be branched, and n = 0 to 4, preferably 1 to 3.

3. Coated magnetic metal and alloy pigments according to one of the claims 1 or 2, characterised in that the coating in addition contains one or more corrosion inhibitors.

4. Coated magnetic metal and alloy pigments according to claim 3, characterised in that the corrosion inhibitors are compounds from the series of benzotriazoles, benzothiazoles, benzimidazoles, guanidines, amidines and/or the metal salts of carboxylic acids and are present in a quantity of from 0.01 to 5 % by weight, preferably from 0.1 to 4 % by weight and most preferably from 0.5 to 3 % by weight, based on the metal.

5. Coated magnetic metal and alloy pigments according to one of the claims 1 to 4, obtainable by treatment of the untreated pigments in suspension in organic and/or aqueous medium with at least one ortho-silicate and/or polysilicate and optionally at least one corrosion inhibitor, separation of the organic and/or aqueous phase, drying at temperatures of from 50 to 250 °C and optionally transfer of the pigments from an inert gas atmosphere into an atmosphere containing oxygen.

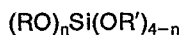
6. Process for the preparation of coated magnetic metal and alloy pigments according to one of the claims 1 to 5, characterised in that the untreated pigments are treated in suspension in organic and/or aqueous medium with at least one ortho-silicate and/or polysilicate and optionally at least one corrosion inhibitor and subsequently separated from the organic and/or aqueous phase and dried at temperatures of from 50 to 250 °C and optionally transferred from an inert gas atmosphere into an atmosphere containing oxygen.

7. Use of the coated magnetic metal and alloy pigments according to one of the claims 1 to 5 for the preparation of magnetic recording media.

Revendications

1. Pigments de métaux et d'alliages magnétiques enduits portant un revêtement d'au moins un ester d'acide ortho-silicique et/ou des hydrolysats et/ou des produits de condensation de cet ester en une quantité de 0,2 à 30 % en poids, de préférence de 1 à 20 % en poids et notamment de 2 à 15 % en poids.

2. Pigments de métaux et d'alliages magnétiques enduits suivant la revendication 1, caractérisés en ce que l'ester d'acide ortho-silicique est un composé de formule générale



dans laquelle R est un reste alkyle, cycloalkyle ou alcényle éventuellement ramifié et/ou interrompu une ou plusieurs fois par des ponts oxygène, ayant 1 à 20 atomes de carbone ou un reste aryle ou aralkyle, R' est un reste alkyle éventuellement ramifié ayant 1 à 4 atomes de carbone, n a une valeur de 0 à 4, de préférence 1 à 3.

3. Pigments de métaux et d'alliages magnétiques enduits suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que le revêtement renferme en outre un ou plusieurs inhibiteurs de corrosion.

5 4. Pigments de métaux et d'alliages magnétiques enduits suivant la revendication 3, caractérisés en ce que les inhibiteurs de corrosion sont des composés de la série des benzotriazoles, des benzothiazoles, des benzimidazoles, des guanidines, des amidines et/ou des sels métalliques d'acides carboxyliques et sont présents en une quantité de 0,01 à 5 % en poids, de préférence de 0,1 à 4 % en poids et notamment de 0,5 à 3 % en poids par rapport au métal.

10 5. Pigments de métaux et d'alliages magnétiques enduits suivant l'une des revendications 1 à 4, pouvant être obtenus par un traitement des pigments non traités en suspension dans un milieu organique et/ou aqueux avec au moins un ester d'acide ortho-silicique et/ou un ester d'acide polysilicique et, le cas échéant, au moins un inhibiteur de corrosion, séparation de la phase organique et/ou de la phase aqueuse, séchage à des températures comprises entre 50 et 250 °C et, le cas échéant, transfert des pigments d'une atmosphère de gaz inerte dans une atmosphère contenant de l'oxygène.

15 6. Procédé de production de pigments de métaux et d'alliages magnétiques enduits suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les pigments non traités en suspension dans un milieu organique et/ou aqueux sont traités avec au moins un ester d'acide ortho-silicique et/ou un ester d'acide polysilicique et, le cas échéant, au moins un inhibiteur de corrosion, séparés ensuite de la phase organique et/ou de la phase aqueuse, séchés à des températures comprises entre 50 et 250 °C et transférés éventuellement d'une atmosphère de gaz inerte dans une atmosphère contenant de l'oxygène.

20 7. Utilisation des pigments de métaux et d'alliages magnétiques enduits suivant l'une des revendications 1 à 5 pour la production de supports magnétiques d'enregistrement.

25

30

35

40

45

50

55

60

65