



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 969 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden

Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 11 B 5/68

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD G 11 B / 336 393 4

(22) 27. 12. 89

(44) 13. 06. 91

(71) VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, O - 4500 Dessau, DE

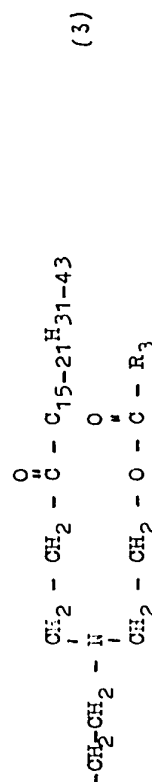
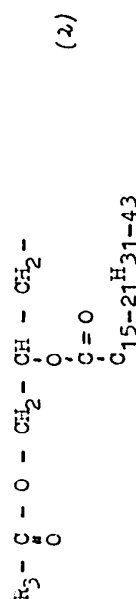
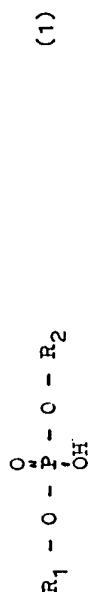
(72) Krüger, Volker, Dipl.-Chem.; Höppner, Brigitte; Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Böhme, Anita, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schulz, Karin, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DE

(73) VEB Magnetbandfabrik Dessau, O - 4500 Dessau; VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt, O - 9010 Chemnitz, DE

(54) Magnetisches Aufzeichnungsmaterial

(55) magnetisches Aufzeichnungsmaterial; Magnetschicht; Dispergierhilfsmittel; Phosphorsäureester; magnetisches Pigment

(57) Es wird ein magnetisches Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus einem nichtmagnetischen Trägermaterial und einer darauf befindlichen magnetisch aktiven Schicht dadurch geschaffen, daß für das Dispergieren des magnetischen Pigmentes als Dispergierhilfsmittel ein Phosphorsäureester der Formel (1) mit R_1 = ein Mono- oder Di-Fettsäure-Glycerid-Radikal der Formel (2), R_2 = ein Mono- oder Di-Fettsäure-triethanolamin-Radikal der Formel (3) und R_3 = ein gerad-, verzweigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 15–21 Kohlenstoffatomen oder H. Formeln (1) bis (3)



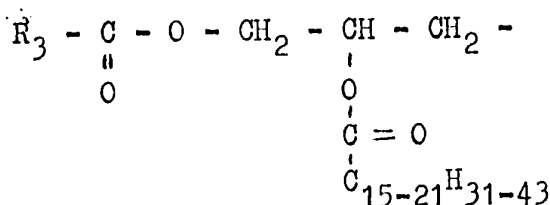
Patentansprüche:

1. Magnetisches Aufzeichnungsmaterial, hergestellt aus einer Dispersion von feinteiligem magnetisch anisotropen Material in einer Lösung aus organischem Lösungsmittel, Polymerbindemittel und üblichen Zusatzstoffen wie Gleitmittel, Dispergierhilfsmittel und Antistatika, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichtung der magnetisierbaren Teilchen durch ein Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht, **gekennzeichnet dadurch**, daß für das Dispergieren des magnetischen Pigments als Dispergierhilfsmittel ein Phosphorsäureester eingesetzt wird, bestehend aus einem Phosphorsäureester der Formel (1)

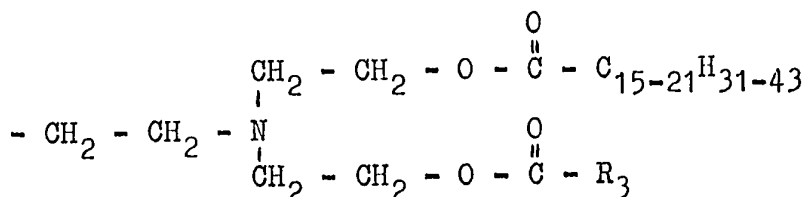


worin

R_1 = ein Mono- oder Di-Fettsäure-Glycerid-Radikal der Formel



R_2 = ein Mono- oder Di-Fettsäure-triethanolamin-Radikal der Formel



R_3 = gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 15 bis 21 Kohlenstoffatomen oder H

2. Magnetisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Dispergierhilfsmittel in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Pigmentes in der Magnetbandrezeptur, eingesetzt wird.
3. Magnetisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Phosphorsäureester nach Formel 1 ein Alkylphenolpolyglykolätherphosphat im Verhältnis 100:0 bis 10:50 zugemischt werden kann.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft magnetische Aufzeichnungsmaterialien mit hoher Aufzeichnungsdichte, bestehend aus einem nichtmagnetischen und nichtmagnetisierbaren Träger und einer darauf befindlichen magnetisierbaren Schicht, in der feinstverteilte magnetische Pigmente in polymeren Bindemitteln vorliegen.

Für die modernen Magnetaufzeichnungsträger, die in der Audio-, Video- und Computertechnik eingesetzt werden, erhöhen sich in steigendem Maße die Qualitätsanforderungen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Reißfestigkeit, Abriebfestigkeit, Elastizität, Oberflächengüte und vor allem auf die elektroakustischen bzw. speicher- und videotechnischen Werte gelagert. Dies erfordert nicht nur eine Vervollkommnung der eingesetzten magnetisierbaren Materialien wie γ - Fe_2O_3 , Chrom(IV)-oxid, cobaltdotiertem Eisenoxid, Metallpigmenten und Bariumferriten, sondern es muß auch den Wirkmöglichkeiten der Hilfsstoffe, verbunden mit einer Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Mischungen, mehr Beachtung geschenkt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der vorhandenen Literatur kristallisieren sich bei den Dispergierhilfsmitteln vor allem 3 Hauptrichtungen heraus. Zur 1. großen Gruppe ist das Lecithin zu zählen. Dieser Naturstoff mit seinem hohen Anteil nichttensidischer Begleitstoffe ist für hochwertige Aufzeichnungsträger nicht geeignet. Das in neueren Schriften verwandte Reinecithin ist nur mit einem hohen Aufwand erhältlich.

In der DE OS 2728087 wird ein solcher Reinigungsprozeß beschrieben.

Die metallorganischen Verbindungen, als 2. Hauptrichtung, sind schon von der Synthese her komplizierte Verbindungen und stellen an die Adsorptionsstellen der Pigmentoberfläche besondere sterische Anforderungen (DE OS 3314301, DE AS 1195810, DE OS 3123012, DE OS 3138278, DE OS 3139297, DE OS 3339244). Die phosphorhaltigen Dispergierhilfsmittel, beschrieben in DE OS 1234234, DE OS 2250384, DE OS 27E-883, DE OS 3044770, DE OS 3418673, stellen vorwiegend Phosphorsäureester dar, die allein oder im Gemisch mit andersartigen Tensiden eingesetzt werden.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung soll eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente und eine stärkere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche erreicht werden. Reagglomerationserscheinungen sollen vermindert werden.

Daraus ergibt sich eine Verringerung der in das System einzubringenden Mahlarbeit und eine Qualitätssteigerung der Magnetbänder durch die bessere Ausnutzung der dem Magnetpigment eigenen Eigenschaften.

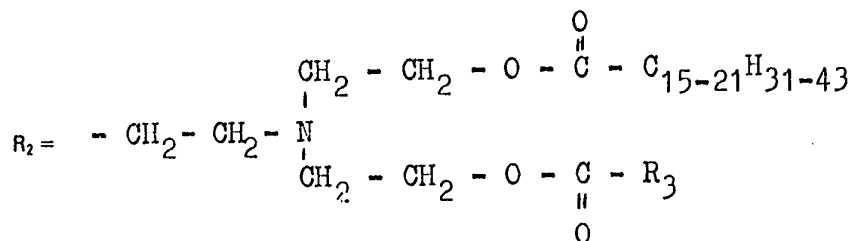
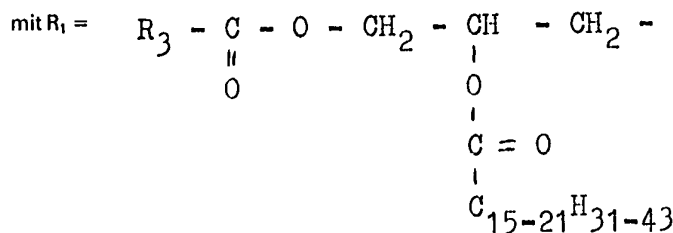
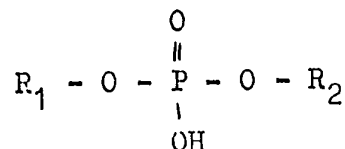
Das spiegelt sich anwendungstechnisch durch eine bessere Pegelgleichmäßigkeit und geringere Tonhöhenschwankungen wider. Weiterhin werden niedrigere Schichtdicken bei gleichbleibendem Bandguß möglich, und die Haftung auf der Trägerschicht wird verbessert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente und eine stärkere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche. Dies wird dadurch gelöst, daß im Verfahren zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsmaterialien durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropen Material und üblichen Zusatzstoffen in einer Polymerbindemittellösung, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetische und nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichten der magnetisierbaren Partikel mit Hilfe eines Magnetfeldes, Entzug der Lösungsmittel aus den aufgetragenen Schichten und einer geeigneten Oberflächenbehandlung der Magnetschicht, angepaßte Netzmittel oder Netzmittelkombinationen als Dispergierhilfsmittel zum Einsatz kommen.

Als Dispergierhilfsmittel werden geeignete Tenside verwendet. Ihre Art und Menge muß in jedem Fall so optimiert werden, um zum einen die Oberfläche der Magnetpigmente soweit als möglich abzudecken, was eine gute Dispergierbarkeit und Einbettung fördert und zum anderen eine Überdosierung zu verhindern, die sich durch Erweichung der Polymermatrix und Ausblühen von niedermolekularen Rezepturbestandteilen an der Magnetbandoberfläche und verminderte Haftung auf der Trägerunterlage äußern würde.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich magnetische Aufzeichnungsmaterialien mit höherer Qualität herstellen lassen, wenn erfindungsgemäß beim Dispergieren ein Gemisch unterschiedlicher Phosphorsäureester der Formel



R_3 = unverzweigter Alkylrest mit 15-21 Kohlenstoffatomen oder H zugesetzt wird.

Dieses erfindungsgemäße Dispergierhilfsmittel wird in der zu dispergierenden Suspension in einer Menge von 0,2–10 Gew.-%, vorzugsweise 2–4 Gew.-%, bezogen auf die Menge magnetischen Pigmentes eingesetzt.

Für die Zusammensetzung der Dispersion wurden die handelsüblichen Produkte der Magnetbandindustrie und für die Verarbeitung die üblichen Methoden eingesetzt.

Als magnetisch anisotropes Material werden bevorzugt feinteilige nadelförmige γ - Fe_2O_3 -Pigmente, cobaltdotierte Eisenoxide, Bariumferrite und Metallpigmente verwandt.

Als Bindemittel für die Magnetschichten kommen die üblichen Polymere, wie Polyurethanelastomere, hydroxylgruppenhaltige Mischpolymerisate (Polyvinylformal), chlorierte Polymere, Nitrocellulose, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere und Abmischungen aus den Polymeren zum Einsatz.

Als organische Lösungsmittel für die Herstellung der Dispersionen eignen sich die dafür bekannten Lösungsmittel wie cyclische Ketone (Cyclohexanon), Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol), lineare Ketone (Aceton, Methyläthylketon), cyclische Ether (Tetrahydrofuran, Dioxan), Ester (Essigsäureethyl-, Essigsäurebutylester) und chlorierte Kohlenwasserstoffe (Dichlormethan, Dichlorethan) sowie Lösungsmittelmischungen.

Den zu erstellenden Dispersionen können weitere übliche Zusatzstoffe zur Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften, wie Ruß oder Graphit als Antistatika oder Silikonöle, Pflanzenöle, Carbonsäuren und/oder deren Ester als Gleitmittel zugesetzt werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten magnetischen Aufzeichnungsmaterialien zeichnen sich insbesondere durch Verbesserung des Rechteckfaktors ($\phi_{\text{RS}}/\phi_{\text{S}}$) und des Ausrichtungskoeffizienten ($\phi_{\text{RS}}/\phi_{\text{S}}$) aus.

längs quer

Die Bahnproben der Versuchsansätze wurden an einem Probenvibrationsmagnetometer vermessen. Die ermittelten Quotienten erscheinen in Tabelle 1.

Ausführungsbeispiel

In einem Vordispergieraggregat wird folgendes Gemisch 2 Stunden homogenisiert.

	Gewichtsteile
γ - Fe_2O_3	100
Phosphorsäureester nach Formel 1	3
Polyesterurethan I	2,1
Methyläthylketon	37,5
Cyclohexanon	112,5

Nach der Vordispergierphase erfolgt die weitere Dispergierung in einer Rührwerkskugelmühle über einen Zeitraum von 3,5 h bei einem Durchsatz von 1,5 l/min.

Die weitere Dispergierung erfolgt nach Zugabe der restlichen Rezepturbestandteile:

	Gewichtsteile
Polyesterurethan I	1,8
Polyesterurethan II	10,3
Silikonöl	0,63
Alkylbenzen	0,42

Bei der Erreichung der gewünschten Endkörngröße wird die Dispergierung beendet und das Gemisch wird mehrmals filtriert und auf eine 11 m dicke Polyesterunterlage aufgetragen. Die Magnetschicht durchläuft in noch feuchtem Zustand ein Magnetfeld, in welchem die Pigmentteilchen entsprechend den Feldlinien ausgerichtet werden. Nach der Trocknung und dem Kalandrieren wird eine Schichtdicke von 4,5 m erreicht. Die kalandrierte Magnetbahn wird auf die gewünschte Bandbreite von 3,81 mm aufgeschnitten.

In Abhängigkeit vom eingesetzten Polyesterurethan und zur Verbesserung der Hydrolysestabilität der Magnetschicht kann der Dispersion vor ihrem Antrag auf die Polyesterunterlage ein Polyisocyanat zugesetzt werden.

Vergleichsbeispiel

Auf gleiche Weise wie im Ausführungsbeispiel, wobei jedoch die 3 Gewichtsteile Phosphorsäureester nach Formel 1 durch 3 Gewichtsteile eines Gemisches von organischen Phosphorsäuremono- und -diestern, synthetisiert aus P_4O_{10} und nichtionogenen Netzmitteln des Alkylphenoethylenoxidadduktes, ersetzt wurden, ist ein Aufzeichnungsmaterial hergestellt worden.

Tabelle 1

	$\phi_{\text{RS}}/\phi_{\text{S}}$ längs/quer	$\phi_{\text{RS}}/\phi_{\text{S}}$
Vergleichsbeispiel	2,42	0,87
Ausführungsbeispiel	3,19	0,90