



# PATENTSCHRIFT 142198

**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. <sup>3</sup>	
(11)	142 198	(44)	11.06.80	3 (51) C 08 L 27/06
(21)	WP C 08 L / 211 288	(22)	28.02.79	
(31)	PV 1253-78	(32)	28.02.78	(33) CS

---

(71) siehe (73)

(72) Mácho, Vendelín, Dipl.-Ing.; Bartůšek, Zdeněk, Dipl.-Ing.;  
Kabiček, Vladimír, Dipl.-Ing.; Černý, Karel, Dipl.-Ing.;  
Porubský, Juraj, Dipl.-Ing., CS

(73) Výzkumný ústav pre petrochémiu, Nováky, CS

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

---

(54) Material für Frequenzaufzeichnungsträger

---

(57) Material für Frequenzaufzeichnungsträger, besonders Schall- und Bildaufzeichnungen auf der Basis von Copolymeren oder Homopolymeren des Vinylchlorids, sowie von Hilfsstoffen, bei dem eine synergetische Wirkung besonders der zwei entscheidenden Komponente, und zwar den Copolymeren des Vinylchlorids mit Vinylacetat (VC-VAC) und Olefinen (VC-Olefin) erzielt wird. Das Material ist universal anwendbar für Schall- und Bildaufzeichnungen, besonders für Schall- und Videoplatten, hat eine sehr gute Verarbeitungsfähigkeit, Formbeständigkeit, Zähigkeit, genügende Festigkeit und Elastizität und die Produkte daraus haben nur einen minimalen kontinuierlichen Geräuschpegel.



Material für Frequenzaufzeichnungsträger

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Material für Frequenzaufzeichnungsträger, besonders für Schall- u/oder Bildaufzeichnungen, auf der Basis leicht herstellbarer Copolymere und Homopolymere, das eine hohe Qualität der Aufzeichnungen und ihre Reproduktion sichert.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Die Schallplatten werden mit Erfolg aus Homopolymere des Vinylchlorids und Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere, beziehungsweise Vinylchlorid-Methylmetakrylat-Copolymere, gepreßt. Die ständig wachsenden Ansprüche an Aufzeichnungs- und Reproduktionsqualität, besonders auf die ständige Verminderung des kontinuierlichen Geräuschstörpegels und der Ribbildung, so wie das Bedürfnis einer langen Haltbarkeit, nötigt die Hersteller bessere Stoffe zu suchen und anzuwenden. So kann die Magnetschicht auf dem Tonband durch einen Anstrich, der das Bindemittel und das Magnetpulver enthält, hergestellt werden. Dabei wird als Bindemittel das Gemisch des Copolymeres Vinylchlorid-Vinylacetat und Polyesterharz [jap. Pat. 51-00038 (1976)] verwendet. Vollwertige, gegen Wärmeverformung widerstandsfähige Schallplatten können aus einem

Preßstoff auf der Basis eines Vinylchlorid-Propylen-Copolymers mit dem Schmelzindex 50 bis 500 dg/min. bei 190 °C, mit Blei- ev. mit Cadmium-Bariumverbindungen, beziehungsweise auch mit Poly- $\alpha$ -Methylstyrol-, Polyakrylat-, Polymethylmethakrylat- oder ternäres Methakrylat-Akrylat-Styrol-Copolymer Pat. Anmeldung BRD 2 509 555 (1975) und belg. Pat. 828 838 (1975), hergestellt werden. Das angeführte Vinylchlorid-Propylen-Copolymer empfiehlt man durch Verfahren nach USA Pat. 3 468 858 (1968) herzustellen. Aber, trotz unstrittiger Vorteile des Gramostoffes im Vergleich zu klassischen Werkstoffen, die in den Möglichkeiten der Herstellung nicht nur von Stereo- sondern auch von Quadroplatten und in der Widerstandsfähigkeit gegen Wärmeverformung beruhen, der Nachteil ist die relativ niedrige Festigkeit, beziehungsweise erhöhte Brüchigkeit der daraus hergestellten Materialien. Im Falle, daß der Werkstoff allein aus dem Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer oder wenigstens der Grundanteil aus diesem Copolymer besteht, wird zwar ein festes Material gewonnen, aber der Nachteil ist die Erhöhung des kontinuierlichen Geräuschpegels und niedrigere Formbeständigkeit der Platten. Es ist aber notwendig, im Vergleich mit klassischen Materialien, den kontinuierlichen Geräuschpegel der Platten, der durch subjektive und objektive Methoden gemessen wird, zu erniedrigen. Außerdem ist es immer vorteilhafter, die Anwendungsmöglichkeiten des Materials als verschiedene Frequenzaufzeichnungsträger, nicht nur für akustische, sondern auch zu Bildaufzeichnungen und andere zu verbreitern. Das erfordert die vollkommene Reproduktionsmöglichkeit der physikal-mechanischen Eigenschaften, Formbeständigkeit und lange Lebensdauer der Materialien.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Materials für Frequenzaufzeichnungsträger, besonders für Schall- und/oder Bildaufzeichnungen, das den o.g. Anforderungen gerecht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Das Erfindungsgemäße Material für Frequenzaufzeichnungsträger auf der Basis von Copolymeren oder Copolymeren und Homopolymeren des Vinylchlorids sowie von Hilfsmaterialien besteht aus:

40 bis 90 Gew. %., vorzugsweise 60 bis 80 Gew. %, des Copolymeren von Vinylchlorid mit Vinylacetat, mit einem Gehalt von 3 bis 40 Gew. %, vorzugsweise 10 bis 18 Gew. % Vinylacetat;

6 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 16 bis 40 Gew. %, eines Copolymeren oder Copolymergemisches von Vinylchlorid mit einem Olefin, mit einem Olefingehalt von 1 bis 20 Gew. %, vorzugsweise 2,5 bis 8 Gew. %, und/oder eines Copolymeren von Vinylchlorid mit einem Olefingemisch mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, und/oder eines Polyvinylchlorids mit einem K-Wert von 58 bis 68, vorzugsweise 60 bis 64.

0,2 bis 4 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew. %, von Hilfsmaterialien besteht.

Das erfindungsgemäße Material für Frequenzaufzeichnungsträger auf der Basis von Copolymeren oder Copolymeren und Homopolymeren des Vinylchlorids, sowie der Hilfsmaterialien, wird nach den üblichen Verarbeitungstechnologien für Plasten, wie z. B. durch Homogenisieren, Gelatinieren, Extrudieren, Kalandern, Herausspritzen und durch Pressen vorbereitet.

Das Copolymer des Vinylchlorids mit Vinylacetat enthält 3 bis 40 Gew. %, am häufigsten aber 10 bis 18 Gew. % Copolymerisiertes Vinylacetat, eventuell mit Zusätzen des copolymerisierten Trichloräthylens. Das Copolymer oder das Gemisch der Copolymeren des Vinylchlorids mit einem

Olefin, beziehungsweise mit dem Gemisch von Olefinen, enthält 1 bis 20 %, am häufigsten aber 2,5 bis 8 Gew. % des copolymerisierten Olefins oder des Gemisches von Olefinen. Dabei handelt es sich um  $C_2$  bis  $C_{10}$  Olefinen, die geeignetsten sind jedoch die  $C_3$  bis  $C_6$  Olefine. Das Copolymer Vinylchloridäthylen ist technisch weniger erreichbar und das Copolymer des Vinylchlorids mit höheren als  $C_6$  Olefinen sind oft durch nichtcopolymerisierte Olefine verunreinigt, die aus dem Pulvercopolymer schwer entfernt werden können und so ungewünschte Schäden des Materials für Frequenzaufzeichnungsträger verursachen. Von den Olefinen sind die 1-Olefine die geeignetsten, weniger geeignet sind die 2-Olefine und solche mit einer inneren Lage der Doppelbindung im Molekül. Für die Vorbereitung des Materials ist es nicht wichtig, ob es sich um ein Suspensionscopolymer des Vinylchlorids mit einem individuellen Olefin oder ein Gemisch von Olefinen handelt, sondern der Gehalt des copolymerisierten Olefins, resp. der Olefine, der wenigstens 2,5 Gew. % sein sollte, ein relativ niedriger K Wert, aber einer hohen Wärmestabilität und der minimale Gehalt an flüchtiger Beimischungen ist wichtig. Das Polyvinylchlorid ist am geeignetsten, wenn es durch die Suspension- oder Blockpolymerisation hergestellt wurde, weniger geeignet ist es, wenn es durch Emulsionpolymerisation hergestellt wurde. Es kann auch Beimischungen des copolymerisierten Trichloräthylens und von Dichloräthylenen enthalten. Außer dem geforderten K Wert, dem minimalen Gehalt an flüchtigen Beimischungen, ist besonders die Wärmestabilität wichtig.

Hilfsstoffe bei der Verarbeitung der Homopolymeren und Copolymeren des Vinylchlorids sind vor allem Schmiermittel, wie z. B. Montanwachs, Niedermolekularpolyethylen, Ester höherer Fettsäuren mit höheren Fettalkoholen oder mehrwertigen Alkoholen, Salze höherer Fettsäuren, synthetische und Naturwachse u. dgl., ferner Antioxydationsmittel, Thermo- und Lichtstabilisatoren, wie z. B. Dialkylmaleinate, 2,6-di-tert.-Butyl-4-methylphenol, Dialkylthiopropionat, alkalische Salze der Karbonsäure,

organische Phosphite, Cd, Ba, Zn, Mg und andere Salze höherer Fettsäuren, Naphtensäure oder Karbolsäure, organische Phosphite, die auf feine porige Träger adsorbiert sind, die gleichzeitig auch Füllmittel sein können [SiO<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>, Bimsstein, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaAl(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] u. dgl. . Zu den Hilfsstoffen gehören noch Pigmente, und zwar organische wie auch anorganische, Enthärtungsmittel, antistatische Zusätze und Füllmittel, besonders Aktivkohle, Ruß, feine Metallpulver, Metall- und Metalloidoxide u. dgl.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Materials für Frequenzaufzeichnungsträger ist die Möglichkeit der universalen Verwendung, besonders für Träger für Ton- und Bildaufzeichnungen, besonders für Schallplatten (mono-, stereo- und quadrofonsche) und Videoplatten, gute thermische und antioxidierende Stabilität, Formbeständigkeit, genügende Festigkeit wie auch Biegsamkeit und eine daraus folgende lange Lebensdauer.

Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit zur Herstellung von Frequenzaufzeichnungen mit einer sehr guten Reproduzierbarkeit oder Schall- und Videoplatten, wobei eine wesentliche Erniedrigung des kontinuierlichen Geräuschpegels und der Ribbildung eintritt. Weitere Vorteile und Einzelheiten zur Charakterisierung des Materials sind aus den folgenden Beispielen ersichtlich.

#### Ausführungsbeispiel:

##### Beispiel 1

Es werden 75 Gew.-Teile suspendiertes Vinylchlorid-Vinylazetat-Copolymer mit einem Gehalt von 13 Gew. % Vinylacetat mit einem K Wert von 47 (Cl = 49,3 Gew. %; Schüttnasse 700 g/dm<sup>3</sup>; Korngröße über 0,2 mm = 1 %, unter 0,063 mm = 27 %; Feuchtigkeit = 0,02 Gew. %; flüchtige Stoffe = 0,9 Gew. %) und 25 Gew.-Teile suspendiertes Polyvinylchlorid mit einem K Wert von 62,5 (Schüttnasse = 615 g/dm<sup>3</sup>; flüchtige Stoffe = 0,2 Gew. %; Weichmachermittelabsorption = 27 min.; Siebanalyse: über

0,25 mm = 0,6 %; über 0,063 mm = 91,1 %) sowie 1,3 Gew.-Teile Dibutylzinnmaleinat als Stabilisator, 0,4 Gew.-Teile Montanwachs als Schmiermittel und 0,5 Gew.-Teile Ruß abgewogen. Diese Mischung wird in einem zweistufigen Schellmischer (die Temperatur der ersten Stufe beträgt 110 bis 115 °C und in der zweiten kühlt sie sich auf 30 bis 40 °C ab) innerhalb von 8 bis 10 min. homogenisiert. Weiter wird diese Mischung entweder in Doppelspiralplastifikatoren gegeben und nach der Gelatinierung bei 125 bis 140 °C wird sie in die Preßform mit aufgespannten Preßwerkzeugen gefüllt und es wird eine Schallplatte ausgepreßt, oder sie wird durch Doppelspiralextruder zu ein Granulat bei 100 bis 135 °C verarbeitet. Das Granulat wird dann vorgewärmt, es wird in einem Einspiralvorplastifikator gelatinisiert und die gelatinisierte Masse wird in die Preßform mit aufgespannten Preßwerkzeugen gefüllt und die Schallplatte ausgepreßt.

Aus beiden, nach verschiedenen Technologien bearbeiteten Materialien wurden Meßgeräuschplatten ausgepreßt und der kontinuierliche Geräusch- und Rißbildungspegel objektiv auf einer Meßapparatur bewertet. In beiden Fällen erreichte der kontinuierliche Geräuschpegel ~ 60 dB.

### Beispiel 2

Schall- und Meßgeräuschplatten wurden nach den im Beispiel 1 angeführten Technologien und mit den im demselben Beispiel spezifizierten Ausgangsstoffen vorbereitet, nur mit dem Unterschied, daß anstatt 25 Gew.-Teile suspendiertes Polyvinylchlorid mit einem K Wert von 62 nur 10 Gew.-Teile und 15 Gew.-Teile Vinylchlorid-Propylen-Copolymer mit einem K Wert von 58,4 (Chlorgehalt = 54,4 Gew. %; copolymerisierter Propylengehalt = 4,1 Gew. %; Schüttmasse = 559,5 g/dm<sup>3</sup>; Weichmachungsmittelabsorption = 11 min.; Wärmestabilität = 13 min.) verwendet wurden.

Es wurden besonders vom akustischen Standpunkt wesentlich vollwertige-

re Schalplatten als aus dem im Beispiel 1 angeführten Material gewonnen. Der Grundpegel des kontinuierlichen Geräusches der Meßgeräuschplatten ist bis um 5 dB niedriger, d. h. er erreicht - 65 dB.

### Beispiel 3

Nach ähnlicher Technologie und dem Verfahren aus Beispiel 2 wurden Schall- und Meßgeräuschplatten vorbereitet. Der Unterschied lag nur im Austausch von 15 Gew.-Teilen Vinylchlorid-Propylen-Copolymer durch 15 Gew.-Teile Vinylchlorid-Isobuten-Copolymer mit einem K Wert von 51,4 (Chlorgehalt = 54,72 Gew.%; copolymerisierter Isobutengehalt = 3,5 Gew.%). Es wurden gleichmäßig hochwertige Schallplatten erhalten. Der Grundpegel des kontinuierlichen Geräusches der Meßgeräuschplatten war - 65 dB.

### Beispiel 4

Es wurde ähnlich wie im Beispiel 2 verfahren, nur anstatt von 15 Gew.-Teilen Vinylchlorid-Propylen Suspensionscopolymer wurden für die Vorbereitung des Materials für Schall- und Bildaufzeichnungsträger 15 Gew.-Teile feines Vinylchlorid-2-äthyl-1-hexen-Copolymer mit einem K Wert von 44,2 (Menge des copolymerisierten 2-Äthyl-1-hexens = 4,2 Gew.%; Schüttdichte = 559,0 g/dm<sup>3</sup>; relative Viskosität  $[\eta] = 1,23$ ). Der Grundpegel des kontinuierlichen Geräusches der Meßgeräuschplatten erreichte - 64 dB.

### Beispiel 5

Es wurden 70 Gew.-Teile, wie im Beispiel 1 spezifiziert, suspendiertes Vinylchlorid-Vinylacetat Copolymer, dazu 20 Gew.-Teile des im Beispiel 2 spezifizierten Vinylchlorid-Propylen-Copolymers und 10 Gew.-Teile des im Beispiel 3 spezifizierten Vinylchlorid-Isobuten Copolymers abgewogen. Das weitere Verfahren war ähnlich wie im Beispiel 1. Der Grund-

pegel des kontinuierlichen Geräusches der Meßgeräuschplatten, des Materials für Schall- und Bildaufzeichnungsträger erreichte - 66 dB. Der Grundpegel des kontinuierlichen Geräusches der Meßgeräuschplatten aus diesem Material ist also um 6 dB niedriger als der des Materials im Beispiel 1.

Erfindungsanspruch:

1. Material für Frequenzaufzeichnungsträger, besonders für Schall- und/oder Bildaufzeichnungen, auf Basis von Copolymeren und Homopolymeren des Vinylchlorids, sowie Hilfsstoffen, gekennzeichnet dadurch, daß es aus 40 bis 90 Gew. %, vorzugsweise 60 bis 80 Gew. % eines Copolymers aus Vinylchlorids und Vinylacetat mit einem Gehalt von 3 bis 40 Gew. %, vorzugsweise 10 bis 18 % Gew. copolymerisiertes Vinylacetat;  
6 bis 60 Gew. %, vorzugsweise 16 bis 40 Gew. %, von Copolymeren oder einer Mischung von Copolymeren des Vinylchlorids mit einem Olefin, mit einem Gehalt von 1 bis 20 Gew. %, vorzugsweise 2,5 bis 8 Gew. % copolymerisiertes Olefin und/oder mit Mischung von C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub> Olefinen, vorzugsweise mit einem Vinylchlorid-Olefin-Copolymeren oder eines Copolymeren von Vinylchlorid mit einer Mischung von C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub> Olefinen und/oder Polyvinylchlorid mit K Werte von 58 bis 68, vorzugsweise 60 bis 64 und  
0,2 bis 4 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew. % von Hilfsmaterialien besteht.
2. Material nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Copolymer oder das Gemisch von Copolymeren des Vinylchlorids mit einem oder mehreren Olefinen C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub> den K Wert 35 bis 70, vorzugsweise 40 bis 60 hat.