



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **269 035 A1**

4(51) G 11 B 5/712

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 11 B / 295 995 2	(22)	06.11.86	(44)	14.06.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, Dessau, 4500, DD
(72)	Krüger, Volker, Dipl.-Chem.; Scheffer, Wilfried, Dipl.-Chem.; Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Winkler, Horst; Franke, Ute, Dipl.-Chem., DD

(54)	<b>Verfahren zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger</b>
------	---

(55) Magnetband, Dispergierhilfsmittel, Suspension, Dispersion, Phosphorsäureester, Alkylphosphat, Alkylarylethoxyphosphat, Pegelgleichmäßigkeit, Haften, Ausrichtungsquotient, Rechteckfaktor, Dispergierung, Reagglomeration

(57) Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern aus einer Dispersion von feinteiligem magnetisch anisotropem Material durch Einsatz der erfindungsgemäßen Dispergierhilfsmittel. Diese stellen ein binäres Gemisch verschiedener Phosphorsäureester dar und sind für Audio-, Video- und Computerbanddispersionen geeignet. Das Gemisch besteht aus einem Phosphorsäuremono- oder -dialkylester und einem Phosphorsäuremono- oder -dialkylphenylethoxyester. Der Einsatz des Gemisches verbessert durch eine gute Benetzung der Pigmentoberfläche und Einbindung der Pigmente in die Bindemittelmatrix die Gebrauchswerteigenschaften.



### Charakteristik der bekanntsten technischen Lösungen

In der vorhandenen Literatur kristallisieren sich bei den Dispergierhilfsmitteln vor allem drei Hauptrichtungen heraus. Da wäre zum einen das Lecithin. 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. Einen Überblick über einen solchen Reinigungsprozeß gibt die DE OS 2723087.

Die zweite Gruppe von Dispergierhilfsmitteln beinhaltet die metallorganischen Verbindungen (DE AS 1195810, DE OS 3123012, DE OS 3138278, DE OS 3139297, DE OS 3314301, DE OS 3339244). Diese schon allein von der Synthese her komplizierten Verbindungen stellen auch an die Adsorptionsstellen der Pigmentoberfläche besondere, meist sterisch geartete Anforderungen. Damit verringert sich ihr Adsorptionsvermögen und auch ihre Wirksamkeit. Die phosphorhaltigen Dispergierhilfsmittel stellen die dritte Gruppe dar. Sie stellen sich zumeist als Phosphorsäureester dar, die allein oder im Gemisch mit andersartigen Tensiden eingesetzt werden. (DE OS 1234234, DE OS 2250384, DE OS 2754883, DE OS 3044770, DE OS 3418673). Dabei wird nicht berücksichtigt, daß Phosphate mit Eisenoxidoberflächen die nun mal stabilsten Verbindungen herstellen und Gemische aus Phosphorsäureester und andersartigen Tensiden demnach weniger wirksam sind.

### Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung soll eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente und eine stärkere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche erreicht werden. Die Neigung zur Reagglomeration soll herabgesetzt werden. Daraus ergibt sich zum einen eine Verringerung der in das System einzubringenden Mahlarbeit und zum anderen für die Magnetbänder eine Qualitätssteigerung durch bessere Nutzung der dem Magnetpigment innewohnenden Eigenschaften. Das spiegelt sich anwendungstechnisch durch eine bessere Pegelgleichmäßigkeit und geringere Tonhöhenschwankungen wider. Weiterhin werden niedrigere Schichtdicken bei gleichbleibendem Bandfluß möglich und die Haftung auf der Trägerschicht wird verbessert.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Für die Erzielung von guten mechanischen und speichertechnischen Eigenschaften ist es unerlässlich, daß die Magnetschicht eine ausreichende Haftung auf dem Träger und einen hohen mechanischen Zusammenhalt der Schicht aufweist, verbunden mit einer hohen Packungsdichte des magnetischen Pigmentes. Aus den hohen Packungsdichten und den bei den eingesetzten Teilchengrößen, vorzugsweise mit einer Länge zwischen 0,1 und 5,0 µm, entstehenden permanent magnetischen Eindomänenteilchen, zwischen denen also stets magnetische Anziehungskräfte bestehen, ergeben sich zum einen für die Einbettung der Pigmente in die Bindemittelmatrix und zum anderen für die Dispergierung eine Reihe von Problemen. Lösbar mit vertretbarem Aufwand werden sie durch den Einsatz geeigneter, speziell modifizierter Dispergierhilfsmittel, zum Teil unter Zusatz einer optimierten Menge Polymerbindemittel. Während des Dispergierprozesses soll das Dispergierhilfsmittel die magnetischen und die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Partikeln durch elektrostatische Oberflächenpotentiale und/oder sterische Adsorptionsschichten soweit als möglich in ihrer Wirkung mindern und die Beschichtungslacke in der Zeit zwischen Herstellung und Verarbeitung stabilisieren.

Weiterhin soll die Wirkung der Dispergierhilfsmittel die aufzubringende Mahlarbeit minimieren, um die Zerstörung der Pigmentnadeln zu verringern, sowie die Nadeln so beweglich zu machen, daß sie in der feuchten Schicht durch ein Magnetfeld in eine gewünschte Richtung gedreht werden können.

Diese Aufgabe erfüllen Dispergierhilfsmittel mit einer stabilen Bindung zwischen Pigmentoberfläche und Dispergierhilfsmittelmolekül, sowie einem organischen Molekülrest, der eine vollständige Umhüllung des Pigmentteilchens und damit eine gute Hydrophobierung garantiert.

Für die feste Einbettung der benetzten Pigmente in die Bindemittelmatrix müssen ausreichend starke Bindungsmöglichkeiten zwischen den beiden Partnern vorhanden sein. Den Hauptanteil an diesen Bindungen tragen in der Regel die Wasserstoffbrücken. Aus diesen Überlegungen resultiert der Einsatz geeigneter Tenside als Dispergierhilfsmittel. Ihre Art und Menge muß in jedem Fall optimiert werden, um zum einen die Oberfläche der Magnetpigmente soweit als möglich abzudecken, was eine gute Dispergierbarkeit und Einbettung fördert, und um 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.

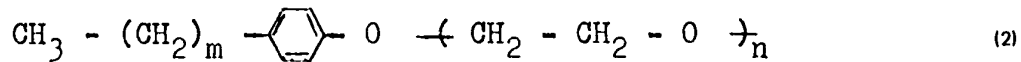
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich magnetische Aufzeichnungsmaterialien mit höherer Qualität herstellen lassen, wenn erfindungsgemäß beim Dispergieren ein Gemisch unterschiedlicher Phosphorsäureester der Formel



als Dispergierhilfsmittel zugesetzt wird. Es handelt sich hierbei um ein binäres Gemisch folgender Phosphorsäureestertypen:

Typ I

R<sub>1</sub> = Alkylphenylethoxyradikal der Formel



mit

m = 4 bis 21

n = 3 bis 20

R<sub>2</sub> = R<sub>1</sub> oder H

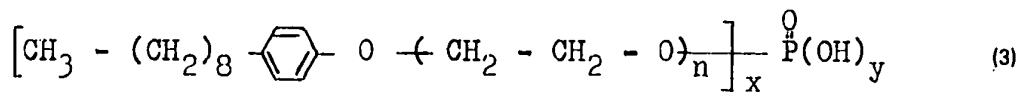
Typ II

R<sub>1</sub> = verzweigter oder unverzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen

R<sub>2</sub> = R<sub>1</sub> oder H

Dieses erfindungsgemäße Dispergierhilfsmittelgemisch wird in der zu dispergierenden Suspension in einer Menge von 0,2 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 3,0 bis 7,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge magnetisches Pigment, eingesetzt. Die qualitätssteigernde Wirkung des erfindungsgemäßen Gemisches bleibt auch bei Einsatz der üblichen Zusatzstoffe, wie Gleitmittel und Antistatika, erhalten. Dabei sollen die eingesetzten Dispergierhilfsmittel nach Typ I und II entsprechend dem Anwendungsfall im Verhältnis 15:1 bis 1:5, vorzugsweise 10:1 bis 1:1, variiert werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich insbesondere für Typ I Phosphorsäureester der Formel



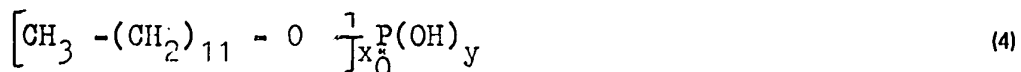
mit

n = 3 bis 20

x, y = 1 bis 2

x + y = 3

und für Typ II Phosphorsäureester der Formel



mit

x, y = 1 bis 2

x + y = 3

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  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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, Methylethylketon), 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 Siliconöle, Pflanzenöle, Carbonsäuren und/oder deren Ester als Gleitmittel zugesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten magnetischen Aufzeichnungsmaterialien zeichnen sich insbesondere durch Verbesserung der Pegelgleichmäßigkeit (m<sub>1,1</sub>), des Rechteckfaktors (I<sup>0RS</sup>/I<sup>90S</sup>), des Ausrichtungskoeffizienten (I<sup>0RS</sup> längs/I<sup>0RS</sup> quer), der Haftung (F<sub>H</sub>) und verringertem Pegelabfall (ΔP<sub>100</sub>) aus.

Zum Zwecke der Bewertung des Pegelabfalls und der Pegelgleichmäßigkeit wird auf einem definierten Bandstück der zu bewertenden Kassette mit Hilfe eines Generators ein 10-kHz-Ton aufgezeichnet.

Nach 100 Durchläufen des Bandstückes durch ein Sony-Kassettendeck mit einer Geschwindigkeit von 4,75 cm/s werden Pegelabfall und Pegelgleichmäßigkeit zur Ursprungsaufzeichnung bewertet (Auto-Rewind-Test). Die Prüfdaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Zur Bestimmung des Ausrichtungskoeffizienten und des Rechteckfaktors wurden entsprechende Bahnproben der Versuchsgüsse an einem Probenvibrationsmagnetometer vermessen. Die aus diesen Meßwerten berechneten Daten sind zusammen mit der Größe der Haftung zwischen Magnetschicht und Unterlage in Tabelle 2 zusammengestellt.

### Ausführungsbeispiel

In einem Vordispersieraggregat wird folgendes Gemisch 2 Stunden homogenisiert:

	Gewichtsteile
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 000
Phosphorsäureester nach Formel (3)	44,5
Phosphorsäureester nach Formel (4)	5,5
Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal	21,7
1,2-Dichlorethan	1 672
Cyclohexanon	318,5

Nach dieser Vordispersierphase erfolgt die weitere Dispergierung in einer Rührwerk-Kugelmühle über einen Zeitraum von 3,5 Stunden bei einem Durchsatz von 1,5 l/min. Die weitere Dispergierung erfolgt unter Zugabe der restlichen Rezepturbestandteile:

	Gewichtsteile
Polyesterurethan	140,5
Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal	54,3
Silikonöl	6,5
Alkylbenzen	4,3
1,2-Dichlorethan	1 028
Cyclohexanon	196
1,4-Dihydroxybenzen	3

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

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

### Vergleichsbeispiel 1

Auf gleiche Weise wie im Ausführungsbeispiel, wobei jedoch die 50 Gewichtsteile Dispergierhilfsmittel (Phosphorsäureester) nach Formel (3) und (4) durch 20 Gewichtsteile Phosphorsäureester nach Formel (4) ersetzt wurden, ist ein Aufzeichnungsmaterial hergestellt worden.

### Vergleichsbeispiel 2

Auf gleiche Weise wie im Ausführungsbeispiel, wobei jedoch die 50 Gewichtsteile Dispergierhilfsmittel (Phosphorsäureester) nach Formel (3) und (4) durch 50 Gewichtsteile Phosphorsäureester nach Formel (3) ersetzt wurden, ist ein Aufzeichnungsmaterial hergestellt worden.

Tabelle 1

	$m_{L,1} 1. DL [dB]$	$m_{L,100} 100 DL [dB] \Delta p_{100}$
Vergleichsbeispiel 1	0,5	0,8 Spitze 1,15 -1,4
Vergleichsbeispiel 2	0,6	0,8 Spitze 1,3 -0,8
Ausführungsbeispiel	0,15	0,2 Spitze 0,25 ±0

Tabelle 2

	$F_H [p]$	$i^{ERS} \text{ längs} / i^{ERS} \text{ quer}$	$i^{ERS} / i^{ES}$
Vergleichsbeispiel 1	etwa 20	1,7	0,80
Vergleichsbeispiel 2	etwa 16	2,5	0,87
Ausführungsbeispiel	etwa 25	2,7	0,89