



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 11 B / 304 814 5	(22)	10.07.87	(44)	23.11.88
(71)	VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, Dessau, 4500, DD				
(72)	Schwuchow, Rainer, Dipl.-Phys.; Neumann, Wolfgang; Heide, Sigrid, Dipl.-Ing.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Krüger, Volker, Dipl.-Chem.; Schwarz, Christina, Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern				

(55) Bindemittel, Polyesterurethan, magn. Aufzeichnungsträger, Verfahren, Polyvinylformal, Bindemittelsystem, Dreistoffsystem

(57) Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern mit einer speziellen Bindemittelkombination auf der Basis von 2 Polyesterurethanen und einem Polyvinylformal in der magnetisch aktiven Schicht, bestehend aus einem nichtmagnetischen und nichtmagnetisierbaren Träger und einer darauf befindlichen magnetisierbaren Schicht, in der feinst verteilte magnetische Pigmente vorliegen. Es handelt sich um ein Bindemittelsystem in welchem die eingesetzten, untereinander unverträglichen speziellen Polyesterurethane infolge einer definierten Zugabe von Polyvinylformal Verträglichkeit im Dreistoffsystem aufweisen und somit die Möglichkeit bieten die für sich optimalen Bindemittelseigenschaften der jeweiligen PUR-Komponenten miteinander in einer magnetischen Arbeitsschicht zu kombinieren. Die spezielle Bindemittelkombination ist in kostengünstigen Lösungsmitteln rückstandsfrei löslich und führt bei guter Kalandrierbarkeit zur Erlangung einer optimalen Oberflächengüte zu ausgezeichneten Eigenschaften der magnetisch aktiven Schicht bezüglich einer mechanischen und thermischen Beständigkeit bzw. einer hohen Abriebfestigkeit.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern, bestehend aus einem nichtmagnetischen Trägermaterial und einer darauf befindlichen magnetisch aktiven Schicht, die im wesentlichen aus einem ferromagnetischen Pigment und einer speziellen Kombination von zwei Polyesterurethanen und einem dritten Polymeren besteht, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese spezielle Kombination aus einem
 - hydroxyfunktionellen amorphen thermoplastischen Polyesterpolyurethan, welches nach dem Schmelzkondensationsverfahren durch Reaktion eines linearen Butylenglycolcadipinates mit 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und anschließender Kettenverlängerung mit 2,2'-Dimethylpropandiol-1,3 hergestellt wurde und einem
 - Polyesterpolyurethanelastomer, welches nach dem Lösungspolymerverfahren durch Reaktion eines linearen Ethylenglykol-adipinates mit einem Isomerengemisch von Toluylendiisocyanat 2,4/2,6 und anschließender Kettenverlängerung mit einem aliphatischen Diol mit 2-8 C-Atomen synthetisiert wurde,
 welche in Mischung untereinander unverträglich sind, durch den Zusatz eines dritten Polymeren, welches ein Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal darstellt, Verträglichkeit in der Gesamt-Polymerkombination bewirkt und somit die Kombination der günstigen Eigenschaften beider Polyesterurethane in einem Bindemittel für Magnetschichten ermöglicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das spezielle hydroxyfunktionelle, amorphe thermoplastische Polyesterurethan in der Bindemittellösung in Anteilen von 77,8-98 Gew.-%, bevorzugt 79-85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtbindemittelmenge enthalten und in einem bevorzugt 1,2-Dichlorethan enthaltenden Lösungsmittel aus 90 Gew.-%-Teilen 1,2-Dichlorethan und 10 Gew.-%-Teilen Cyclohexanon löslich ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Polyesterpolyurethanelastomer in der Bindemittellösung in Anteilen von 1-11,2 Gew.-%, bevorzugt 5-10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtbindemittelmenge enthalten ist und ein in 1,2-Dichlorethan lösliches Polyurethan darstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Mischpolymerisat in der Gesamtbindemittellösung in Anteilen von 1-11,2 Gew.-%, bevorzugt 5-10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtbindemittelmenge enthalten ist, und ein in 1,2-Dichlorethan lösliches Polymer darstellt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Mischpolymerisat aus 5 bis 7 Gew.-%-Teilen Vinylalkohol, 11-13 Gew.-%-Teilen Vinylacetat besteht und durch gleichzeitige Hydrolyse und Acetalisierung von Polyvinylestern hergestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Bindemittelmischung bei oder nach Vereinigung mit dem magnetischen Pigment zur Verbesserung der Oberflächenhärte eine untergeordnete Menge eines Polyisocyanates zugesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft magnetische Aufzeichnungsträger für die Speicherung von Ton- und Videosignalen sowie von Daten in digitaler und analoger Form, bestehend aus einer nichtmagnetischen und nichtmagnetisierbaren Trägerfolie und einer darauf befindlichen magnetisierbaren Schicht, in der feinstverteilte magnetische Pigmente in einem speziellen, auf Polyurethanelastomeren basierenden polymeren Bindemittel vorliegen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Moderne magnetische Aufzeichnungsträger für die Speicherung von Tonfrequenzen, Videosignalen sowie Daten in digitaler und analoger Form werden bekannterweise hergestellt, in dem man eine Beschichtungsmasse aus einem in der Lösung eines polymeren Bindemittelsystems feinteilig dispergierten magnetischen Pigmentes, beispielsweise nadelförmiges γ - Fe_2O_3 , Co-dotiertes γ - Fe_2O_3 , Chromdioxid, Bariumferrit oder Eisenpulver schichtförmig mit hoher Gleichmäßigkeit auf ein nichtmagnetisches nichtmagnetisierbares Trägermaterial, vorzugsweise Polyethylenterephthalat, aufbringt, die aufgetragene Schicht durch Verdampfen des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches trocknet und den erhaltenen Schichtaufzeichnungsträger zum Zwecke der Vergütung der Oberfläche der magnetisierbaren Aufzeichnungsschicht und der Verdichtung des ferromagnetischen Pigmentes in der Schicht einer Nachbehandlung durch Kalandrieren unterwirft. Die polymeren Bindemittel, welche in modernen Audio-, Video- und Datenaufzeichnungsmaterialien zum Einsatz kommen, werden extremen mechanischen, thermischen und klimatischen Belastungen ausgesetzt. Geeignete Bindemittelsysteme, die obigen Anforderungen genügen, das heißt eine hohe Flexibilität und Elastizität, eine gute thermische und klimatische Beständigkeit gewährleisten und bei hoher Dehnung eine gute Abriebfestigkeit und Oberflächenhärte besitzen, sind bevorzugt Schichten auf der Basis von Polyurethanelastomeren.

In der Patentliteratur wurden neben Systemen, die auf einem Polyesterurethan als Alleinbindemittel aufbauen, wie z. B. DE AS 1106959, US PS 2899411, DD PS 231874 A1, DD PS 23451 A1, DE OS 2753694, DE OS 3127884 vorwiegende Bindemittel auf der Basis von Kombinationen verschiedener Polymeren beschrieben. Die extremen, zum Teil gegenläufigen Anforderungen, wie z. B. hohe Flexibilität über einen weiten Temperaturbereich, gute Kalandrierbarkeit und hohes Pigmentbindevermögen bei gleichzeitiger hoher Oberflächenhärte und thermischer Stabilität der Magnetschicht, bedingen zur Einstellung geeigneter mechanischer und thermischer Eigenschaften die Abmischung optimaler Polymerkomponenten.

Beispielsweise wird in der DE AS 1269661 eine Abmischung von Polyurethanen mit Polyesterern beschrieben.

Andere vorgeschlagene Bindemittelkombinationen sind z. B. Mischungen aus Polyurethanen mit Phenoxyharzen laut DE AS 1295011, mit Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymeren entsprechend DE AS 2037605 oder mit Polycarbonaten nach DE OS 2114611. Weiterhin findet man Abmischungen von thermoplastischen, linearen Polyurethanen mit Polyvinylformal, Phenoxyharz, Celluloseester oder einem Vinylchlorid-Copolymerisaten, gemäß DE OS 3341698.

Die Vielzahl der in der Patentliteratur beschriebenen Polymerkombinationen bestätigt die Notwendigkeit der Austestung immer neuerer Stoffsysteme um die erforderlichen, dem jeweiligen Einsatzzweck des magnetischen Speichermaterials angepaßten Eigenschaften des Bindemittels einzustellen.

So weisen Kombinationen von Polyurethaneelastomeren mit Copolymerisaten aus Vinylchlorid und Acrylsäureestern gemäß DE OS 2255802 oder DE OS 2234822 eine gute Pigmentdispergierbarkeit auf und ergeben Schichten mit guter Packungsdichte. Diese zeigen jedoch mit feinteiligen Pigmenten, wie z. B. hochwertige $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente darstellen, nicht die erforderliche Abriebfestigkeit. Die in der DE OS 2442762 beschriebene thermoplastische Polyurethaneelastomere besitzen zwar eine gute thermische Beständigkeit, weisen jedoch als Lackbindemittel im Verbundsystem zu große Härten, enorme Sprödigkeit und damit verbunden schlechte Kalandrierbarkeit auf.

Die Möglichkeiten der Kombination verschiedener Polymere, welche infolge ihrer mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften als geeignet für den Einsatz in Bindemittelsystemen erscheinen, werden aber durch mehrere wesentliche Faktoren eingeschränkt. Hier sollen genannt werden, die Löslichkeit der Komponenten in gleichartigen Lösungsmitteln sowie, und dies in entscheidendem Maße, ihre chemische Verträglichkeit in Lösung und als Film, sowohl im unpigmentierten als auch im pigmentierten System. Andernfalls muß bereits im unpigmentierten System damit gerechnet werden, daß die mechanischen Eigenschaften von Abmischungen unverträglicher Komponenten unterhalb jener der reinen Komponenten der Mischung liegen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, für magnetische Aufzeichnungsträger, die ein fein verteiltes feinteiliges magnetisches Pigment hoher Packungsdichte enthalten, solche Polymerkombinationen zu finden, die ausgezeichnete mechanische und thermische Eigenschaften der magnetisch aktiven Schicht im Anwendungsbereich bei gleichzeitig guter Kalandrierbarkeit zu Erlangung einer Oberfläche geringer Rauigkeit mit den daraus resultierenden optimalen elektroakustischen Daten garantieren, sowie in kostengünstigen Lösungsmitteln rückstandsfrei löslich sind und eine hohe Beschichtungsgeschwindigkeit bei geringer Magnetschichtdicke erlauben.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, solche polymeren Bindemittelkombinationen zu finden, die ausgezeichnete mechanische und thermische Eigenschaften der magnetisch aktiven Schicht im Anwendungsbereich bei gleichzeitig guter Kalandrierbarkeit zur Erlangung einer Oberfläche geringer Rauigkeit mit den daraus resultierenden optimalen elektroakustischen Daten garantieren sowie in kostengünstigen Lösungsmitteln rückstandsfrei löslich sind, eine hohe Beschichtungsgeschwindigkeit bei geringer Magnetschichtdicke und hohe Pigmentpackungsdichten auch mit feinteiligen und/oder mechanisch empfindlichen Pigmenten erlauben.

Die Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, daß man für das Bindemittel eine Polymerkombination verwendet, die sich zusammensetzt aus 77,8–98 Gew.-% (bezogen auf Gesamtbindemittel), bevorzugt 79–85 Gew.-%, eines speziellen hydroxyfunktionellen amorphen thermoplastischen Polyesterpolyurethans, welches nach dem Schmelzkondensationsverfahren durch Reaktion eines Butylenglycoladipinates mit 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und anschließender Kettenverlängerung mit 2,2'-Dimethylpropanediol — 1,3 hergestellt wurde (Komponente I), 1–11,2 Gew.-%, bevorzugt 5–10 Gew.-%, eines Polyesterpolyurethaneelastomers, welches nach dem Lösungspolymerverfahren durch Reaktion eines linearen Ethylenglycoladipinates mit einem Isomerengemisch von Toluylendiisocyanat — 2,4/2,6 und anschließender Kettenverlängerung mit einem aliphatischen Diol mit 2–8 C-Atomen hergestellt wurde (Komponente II) und 1–11,2 Gew.-%, bevorzugt 5–10 Gew.-%, eines Polyvinylformals, welches durch gleichzeitige Hydrolyse und Acetalisierung von Polyvinylestern erhalten wurde (Komponente III).

Dabei werden von den Einzelkomponenten des Bindemittelsystems folgende mechanischen Eigenschaften repräsentiert: Komponente I Reißspannung $\sigma_R = 20\text{--}50\text{ MPa}$, Reißdehnung: $\epsilon_R = 360\text{--}600\%$, Modul bei 100% Dehnung $E_{100} = 2,0\text{--}4,0\text{ MPa}$, Modul bei 300% Dehnung $E_{300} = 4,0\text{--}10,0\text{ MPa}$, dynamische Glasatemperatur (110 Hz) $T_{\alpha, d} = 35\text{--}40^\circ\text{C}$, Betrag des komplexen Elastizitätsmoduls bei Raumtemperatur (110 Hz) $|E^*| = 6 \cdot 10^2 \text{--} 1 \cdot 10^3\text{ MPa}$, — Komponente II $T_{\alpha, d} = -30\text{ bis } -20^\circ\text{C}$, $|E^*| = 2\text{--}5\text{ MPa}$, — Komponente III $\sigma_R = 50\text{--}60\text{ MPa}$, $\epsilon_R = 1\text{--}5\%$, $T_{G, d} = 90\text{--}100^\circ\text{C}$, $|E^*| = 35 \cdot 10^2 \text{--} 50 \cdot 10^2\text{ MPa}$.

Mit der erfindungsgemäßen beschriebenen Polymerkombination aus zwei speziellen Polyesterpolyurethanen und der genannten dritten Polymerkomponente hat sich nicht nur überraschenderweise gezeigt, daß die bekannterweise chemisch unverträglich Bindemittelbestandteile, Komponente I und Komponente II durch Hinzufügen der Komponente III ein sowohl in Lösung wie auch als unpigmentierter Film stabiles, verträgliches System bilden, sondern es wurde als weiterer Effekt gefunden, daß Magnetschichten auf der Basis dieser Kombination unerwartet günstige Schichteigenschaften bezüglich Kalandrierbarkeit und Abriebverhalten ergeben.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerkombination bewegen sich im Bereich:

$\sigma_R = 25\text{--}50\text{ MPa}$ (vorzugsweise $\sigma_R = 35\text{--}45\text{ MPa}$),
 $\varepsilon_R = 200\text{--}350\%$ (vorzugsweise $\varepsilon_R = 220\text{--}300\%$),
 $E_{100} = 6\text{--}17\text{ MPa}$ (vorzugsweise $E_{100} = 7\text{--}10\text{ MPa}$),
 $T_{G,d} = 30^\circ\text{C}\text{--}50^\circ\text{C}$ (vorzugsweise $T_{G,d} = 35\text{--}40^\circ\text{C}$),
 $/E^*/ = 2,0 \cdot 10^2 - 10 \cdot 10^2\text{ MPa}$ (vorzugsweise $/E^*/ = 3,0 \cdot 10^2 - 7 \cdot 10^2\text{ MPa}$). Durch Zumischen von 1 bis 15 Gew.-% (bezogen auf Bindemittel) Polyisocyanaten, vorzugsweise von Di- oder Triisocyanaten, wie 4,4'-Diphenylmethantriisocyanat, Polymethylenphenyldiisocyanat, Triphenyldiisocyanat oder dem Reaktionsprodukt von Toluylendiisocyanat mit Trimethylolpropan, bevorzugt unmittelbar vor dem Antrag der magnetischen Dispersion oder in Form eines Überzuges auf die getrocknete Magnetschicht kann das Niveau der mechanischen Eigenschaften der beschriebenen magnetischen Arbeitsschichten, insbesondere die thermische Beständigkeit sowie die Oberflächenhärte der Magnetschicht und somit die Abriebfestigkeit weiter positiv beeinflusst werden. Die Verarbeitung der Lösung genannter Polymerkombination, vorzugsweise im Lösungsmittelgemisch 1,2-Dichlorethan/Cyclohexanon erfolgt unter Verwendung von ferromagnetischen Pigmenten nebst Zuschlagstoffen zu magnetischen Informationsaufzeichnungsmaterialien in bekannter Weise.
 Als geeignete magnetische Pigmente kommen nadelförmiges $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co-dotiertes $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Chromdioxid, Bariumferrit oder Eisenpulver in Betracht.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Ausführungsbeispiel 1

In eine Kugelmühle wurden folgende Stoffe gegeben:

1600 g nadelförmiges Chromdioxid

2815 g 1,2-Dichlorethan

909 g Cyclohexanon

4 g saurer Alkylphosphorsäureester

Diese Masse wird 20 Stunden vermahlen und anschließend werden noch zugesetzt:

243 g 15 Gew.-%ige Lösung eines Mischpolymerisates aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal in einem Lösungsmittel bestehend aus 8 Volumenteilen 1,2-Dichlorethan und 2 Volumenteilen Cyclohexanon

121 g 30 Gew.-%ige Lösung eines Polyesterpolyurethanelastomers welches nach dem Lösungspolymerverfahren durch Reaktion eines linearen Ethylenglykoladipinates mit einem Isomerengemisch von Toluylendiisocyanat 2,4/2,6 und anschließender Kettenverlängerung mit einem aliphatischen Diol mit 2–8 C-Atomen hergestellt wurde und in einem Lösungsmittel bestehend aus 8 Volumenteilen 1,2-Dichlorethan und 2 Volumenteilen Cyclohexanon gelöst ist.

1456 g 20 Gew.-%ige Lösung eines speziellen hydroxyfunktionalen amorphen thermoplastischen Polyesterpolyurethans, welches nach dem Schmelzkondensationsverfahren durch Reaktion eines linearen Butylenglykoladipinates mit 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und anschließender Kettenverlängerung mit 2,2'-Dimethylpropandiol — 1,3 hergestellt wurde und in einem Lösungsmittel bestehend aus 8 Volumenteilen 1,2-Dichlorethan und 2 Volumenteilen Cyclohexanon gelöst ist.

133 g Cyclohexanon

36 g Triglyceridester, mit einem Gehalt an cis- $\Delta^{9,10}$ -Doeikosäure von mindestens 40 % im Estergemisch

6 g 1,4-Dihydroxybenzen

Nach einer Mischdauer von weiteren 2 Stunden wird das Gemisch in eine Rührwerkskugelmühle überführt und dort fertig dispergiert.

Anschließend wird die Suspension gefiltert und auf eine Unterlage aus PETP beschichtet. Die Magnetschicht wird einem Orientierungsfeld ausgesetzt, dann getrocknet und kalandriert. Die Schichtdicke beträgt $5\text{ }\mu\text{m}$. Die beschichtete Unterlage wird auf eine Bandbreite von 3,81 mm aufgeschnitten. In der nachfolgenden Tabelle 1 werden die Gebrauchswerteigenschaften eines erfindungsgemäß hergestellten Kassettenbandes (A) eines handelsüblichen Kassettenbandes (B) auf Basis der Polymerkomponenten I und III und eines handelsüblichen Kassettenbandes (C) auf Basis der Polymerkomponenten II und III verglichen:

Tabelle 1

	Kassettenband A	Kassettenband B	Kassettenband C
Zuverlässigkeitstest (Pegeländerung infolge Abrieb)	–0,2 dB	–1,4 dB	–2,8 dB
Querkrümmung	–2 m	–80 m	–56 m
thermische Stabilität (bewertet nach einer Temperaturbelastung von 9 h bei $T = 70^\circ\text{C}$, $RF = 20\%$)	Bandwickel läuft tangential ab	Bandwickel läuft tangential ab	Bandwickel zeigt starkes Haften und Kleberscheinungen
Oberflächenhärte der magnetischen Schicht (Mikrohärte nach Vickers)	30 MPa	50 MPa	25 MPa

Ausführungsbeispiel 2

In einer Rührwerkskugelmühle werden folgende Stoffe dispergiert:

- 1 000 g γ -Fe₂O₃
- 1 759 g 1,2-Dichlorethan
- 651 g Cyclohexanon
- 15 g ethoxylierter Alkylphenylphosphorsäureester
- 10 g saurer Alkylphosphorsäureester
- 152 g 15 Gew.-%ige Lösung eines Mischpolymerisates aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal in einem Lösungsmittel, bestehend aus 8 Volumenanteilen 1,2-Dichlorethan und 2 Volumenteilen Cyclohexanon.
- 75 g 30 Gew.-%ige Lösung eines Polyesterpolyurethan-elastomers, welches analog Ausführungsbeispiel 1 hergestellt wurde und in einem Lösungsmittel bestehend aus 3 Volumenteilen 1,2-Dichlorethan und 2 Volumenteilen Cyclohexanon gelöst ist.
- 910 g 20 Gew.-%ige Lösung eines speziellen hydroxyfunktionellen amorphen thermoplastischen Polyesterpolyurethans, welches analog Ausführungsbeispiel 1 synthetisiert wurde und in einem Lösungsmittel bestehend aus 8 Volumenteilen 1,2-Dichlorethan und 2 Volumenteilen Cyclohexanon gelöst ist.
- 12,5 g Hochviskoses Silikonöl mit Viskosität $\leq \eta = 1\,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
- 10,5 g Alkylbenzen
- 4 g 1,4-Dihydroxybenzen

Die weitere Suspensionsbehandlung sowie die anschließende Bandherstellung erfolgt analog Ausführungsbeispiel 1. In der nachfolgenden Tabelle 2 werden die Gebrauchswerteigenschaften eines erfindungsgemäß hergestellten Kassettenbandes A, eines handelsüblichen Kassettenbandes B auf Basis der Polymerkomponenten I und III und eines handelsüblichen Kassettenbandes C auf Basis der Polymerkomponente II und III verglichen:

Tabelle 2:

	Kassettenband A	Kassettenband B	Kassettenband C
Auto-Rewind-Test (Pegelabfall nach 100 Kopffassagen)	$\pm 0 \text{ dB}$	-0,7 dB	-1,2 dB
Pegelabweichung ΔI	$\pm 0 \text{ dB}$	-0,6 dB	-0,4 dB
Vlietest	sehr geringer Bandkantenabrieb, kein Flächenabrieb	starker Bandkantenabrieb, geringer Flächenabrieb	geringer Bandkantenabrieb, starker Flächenabrieb
Maximal erreichbarer Volumenfüllfaktor (bei konstanter Pigmentierung)	bis 49 %	bis 36 %	bis 43 %