

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 278 440 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) G 11 B 5/712

PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

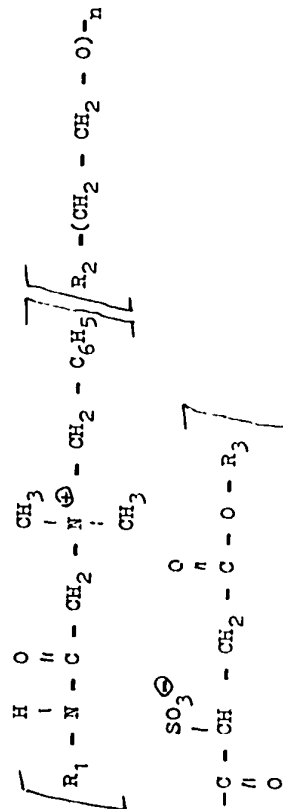
(21) WP G 11 B / 323 618 1 (22) 22.12.88 (44) 02.05.90

(71) VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, Dessau, 4500, DD  
 (72) Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Weisflog, Ute, Dipl.-Chem.; Böhme, Anita, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schwarz, Christina, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Fischer, Rosemarie; Konetzke, Gerhard; Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Löffler, Horst, Dipl.-Chem.; Mundo, Axel, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien

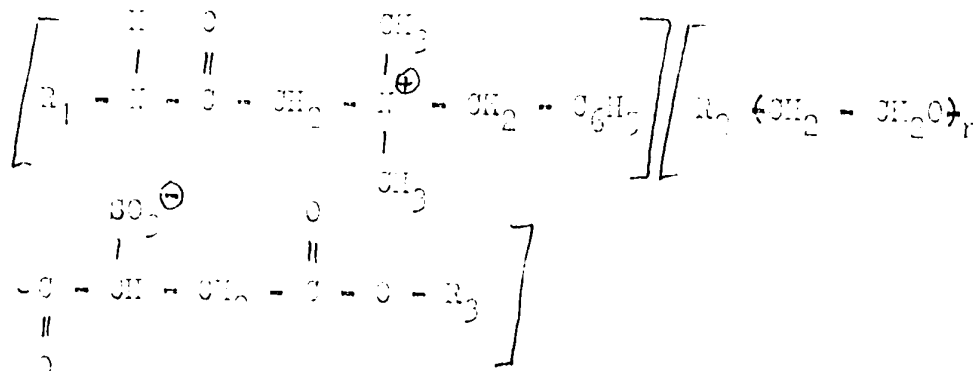
(55) magnetische Aufzeichnungsmaterialien, Dispergieren, Polymerbindemittel, Dispergierhilfsmittel, Kation-Anion-Tensid-Komplex

(57) Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien für die Speicherung von Ton- und Videosignalen sowie von Daten in digitaler und analoger Form durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropem Material in einer Lösung aus organischem Lösungsmittel, Polymerbindemittel und üblichen Zusatzstoffen, schichtförmigem Auftrag der Dispersion auf eine nichtmagnetisierbare und nichtmagnetische Unterlage, Ausrichtung der magnetisierbaren Pigmentteilchen durch ein Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht. Als Dispergierhilfsmittel wird ein Alkylamidomethyl-dimethylbenzylammoniumalkylethersulfosuccinat nach Formel I mit  $R_1 = C_6H_{13}$  bis  $C_{20}H_{41}$ ;  $R_2 = C_6H_{13}$  bis  $C_{20}H_{41}$ ;  $R_3 = H$  oder  $R_2$  ( $CH_2 - CH_2 - O$ );  $n = 1 - 3$  vom Typ eines Kation-Anion-Tensid-Komplexes angewendet. Formel I



**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien aus einer Dispersion von feinteiligem magnetisch anisotropem 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 Pigmentteilchen durch ein Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht, **gekennzeichnet dadurch**, daß für das Dispergieren des magnetischen Pigments als Dispergierhilfsmittel ein Alkylamidomethyl-dimethylbenzylammoniumalkylethersulfosuccinat vom Typ eines Kation-Anion-Tensid-Komplexes nach Formel I



mit  $R_3 = \text{H}$  oder  $R_2 - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$   
 $R_{1/2} = \text{C}_6\text{H}_{13}$  bis  $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$   
 $n = 1-3$

eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Kation-Anion-Tensid-Komplex in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 5,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Pigment in der Magnetbandrezeptur, eingesetzt wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien für die Aufzeichnung von Ton- und Bildsignalen sowie von Daten in analoger und digitaler Form durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropem Material und üblichen Zusatzstoffen in einer Lösung eines Polymerbindemittels in einem organischen Lösungsmittel, schichtförmiges Auftragen der Dispersion auf ein nichtmagnetisches und nichtmagnetisierbares Trägermaterial, anschließendes Ausrichten des magnetisch anisotropen Materials mittels eines Magnetfeldes, Entzug der Lösungsmittel aus der aufgetragenen Schicht und einer geeigneten Oberflächenbehandlung der Magnetschicht.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

An Magnetschichten, die in modernen Audio- und Videoaufzeichnungs- und Wiedergabegeräten verwendet werden, werden neben hervorragenden mechanischen Eigenschaften im Hinblick auf Flexibilität, Elastizität, Reiß- und Abriebfestigkeit vor allem stetige Verbesserungen bei den Aufzeichnungs- und Wiedergabeeigenschaften gefordert. Um dieses Ziel zu erreichen, ist es erforderlich, außer der Verwendung besonders geeigneter Magnetpigmente, wie Chromdioxid, cobaltdotierten Eisenoxiden und ferromagnetischen Metallteilchen, die in der Magnetschicht insgesamt enthaltenen Materialien so auszuwählen, daß die Magnetschichten eine besonders hohe remanente Magnetisierung in der Aufzeichnungsrichtung und eine ausgeprägt glatte Oberfläche aufweisen.

Gerade die Verbesserung der genannten Eigenschaften, wie Oberflächenrauigkeit, Remanenz und Ausrichtungsgrad, lassen sich bei ein und demselben magnetischen Material im hohen Maße auch von den zur Herstellung der Magnetschicht verwendeten Bindemitteln und Zusatzstoffen beeinflussen. Von den Zusatzstoffen sind es in erster Linie die sogenannten Dispergiermittel, welche durch die Verbesserung der Dispergierbarkeit, sowohl Verdichtung wie auch Ausrichtbarkeit der Magnetteilchen beeinflussen. Dispergiermittel werden den flüssigen Magnetschichtmischungen bevorzugt zu Beginn des Dispergiervorganges, zur leichteren Verteilung des Magnetpigments in der Lackphase, zugesetzt. Hierfür werden in erster Linie oberflächenaktive Substanzen zur Anwendung gebracht, deren Molekülstrukturen einen hydrophilen und einen hydrophoben Rest aufweisen und deren wirksame Struktur anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Charakter besitzt. Als Dispergierhilfsmittel, die bei der Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger zum Einsatz kommen, können vor allem solche Stoffsysteme wie Lecithin, metallorganische und phosphorhaltige Verbindungen genannt werden. Lecithin als Naturstoff mit einem hohen Anteil nichttensidischer Begleitstoffe ist für hochwertige Aufzeichnungsträger nicht geeignet. Das in neueren Schriften verwandte Reinlecithin ist nur mit einem hohen Aufwand erhältlich.

Einen Überblick über einen solchen Reinigungsprozeß gibt die DE OS 2728087.

Die metallorganischen Verbindungen (DE AS 1195810, DE OS 3123012, DE OS 3138278, DE OS 3139297, DE OS 3314201, 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 wird bei gleicher Adsorptionenthalpie der Betrag der Adsorptionstruppe herabgesetzt und für die praktische Anwendung die selektive Wirksamkeit verringert. Die phosphorhaltigen Tenside stellen sich zumeist als Phosphorsäureester dar, die allein (DE OS 1234234) oder im Gemisch mit andersartigen Tensiden eingesetzt werden.

Als Beispiele der Kombination bekannter Netzmittel zur Erzielung weiterer Verbesserungen im Prozeß der Herstellung von Magnetschichten seien genannt Lecithin und Nonylphenylpolyethylenglykolmonophosphat (US PS 4540627), Salz eines Amins und eines Mono- u./o. Diesters der Phosphorsäure (DE OS 2754883) sowie Alkylarylsulfonsäuren im Gemisch mit Mono- und Diester der Phosphorsäure (DE OS 2250384).

In der GB PS 2097415 werden Phosphorsäureester als Dispergatoren, die über ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen verfügen, beschrieben, insbesondere Umsetzungsprodukte aus einem Di-(hydroxypolyoxalkylen)-phosphorsäureester mit einem Addukt aus einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat und einem Polyisocyanat. Gleichfalls werden strahlenthärtbare Dispergatoren für die Herstellung magnetischer Schichten in der DE OS 3537258 auf der Basis ethylenisch ungesättigter Phosphorsäureester beschrieben, die aus einem Umsetzungsprodukt eines (Meth)Acrylsäureesters und/oder Oligo(meth)acrylates, eines gesättigten u./o. ethylenisch ungesättigten tertiären Alkylamins, sowie Phosphorpentoxid bestehen und zur Ausbildung betainartiger Strukturen befähigt sind.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente wie Chromdioxid,  $\gamma$ -Eisenoxid, cobaltdotiertes Eisenoxid, Metallpigment und Bariumferrit, eine stärkere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche und einen gegen Zersetzung der Pigmente nichtmagnetischen Bestandteilen stabilisierenden Effekt zu erreichen. Die Neigung zur Reagglomeration der Pigmentpartikel wird gleichfalls herabgesetzt.

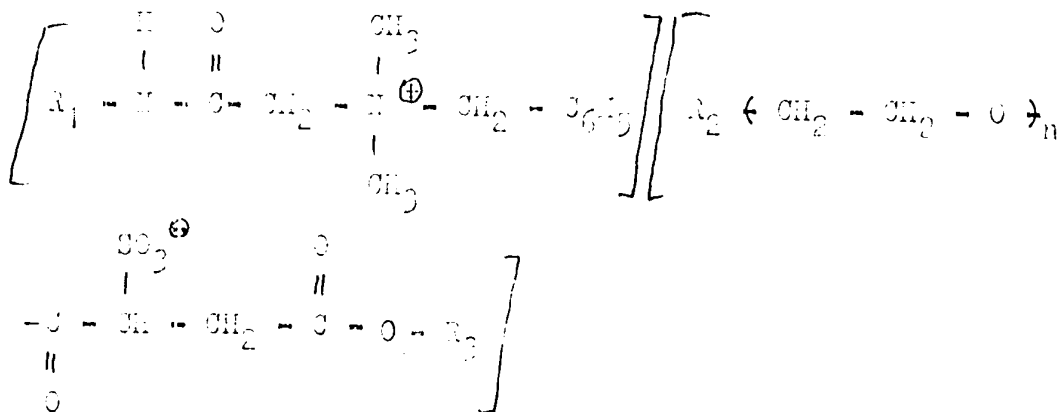
Das Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien zeichnet sich durch eine erhöhte Packungsdichte der Teilchen in der Magnetschicht bei einer gleichzeitigen Anhebung der magnetischen Vorzugsrichtung und damit der remanenten Magnetisierung in der vorgesehenen Aufzeichnungsrichtung aus. Das zeigt sich anwendungstechnisch beispielsweise in einem hohen Volumenfüllfaktor, einem hohen Rechteckfaktor und Ausrichtungskoeffizienten sowie einer glatten Bandoberfläche.

Aufgrund dieser angestrebten Verbesserungen ergibt sich eine vorteilhaftere Aufzeichnungs- und Wiedergabequalität insbesondere bei hohen Frequenzen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

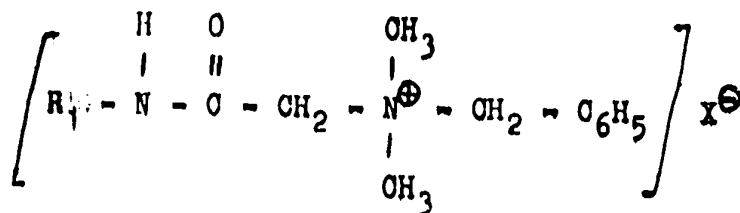
Das Ziel der vorliegenden Erfindung, eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente wie Chromdioxid,  $\gamma$ -Eisenoxid, cobaltdotiertes Eisenoxid, Metallpigment und Bariumhexaferrit und eine stärkere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche zu erreichen, wird dadurch gelöst, daß im Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropem Material und üblichen Zusatzstoffen in einer Polymerbindemittellösung, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetisierbare und nichtmagnetische Unterlage, Ausrichten der magnetischen Partikel mit Hilfe eines Magnetfeldes, Entzug der Lösungsmittel aus der aufgetragenen Schicht und einer geeigneten Oberflächenbehandlung der Magnetschicht, geeignete Netzmittel als Dispergierhilfsmittel zum Einsatz kommen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich magnetische Aufzeichnungsträger mit höherer Qualität herstellen lassen, wenn erfindungsgemäß beim Dispergieren ein Alkylamidomethyl-dimethylbenzylammoniumalkylethersulfosuccinat vom Typ eines Kation-Anion-Tensid-Komplexes der Formel I

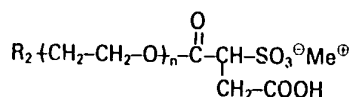


mit  $R_1/R_2 = C_6H_{13}$  bis  $C_{20}H_{41}$   
 $R_3 = H$  oder  $R_2 \{CH_2-CH_2-O\}_n$   
 $n = 1-3$   
 eingesetzt wird.

Dieses erfindungsgemäße Dispergierhilfsmittel wird in der zu dispergierenden Suspension in einer Menge von 0,2 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 5,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge magnetisches Pigment, eingesetzt. Im erfindungsgemäßen Verfahren eignet sich insbesondere der in polaren und apolaren organischen Phasen gut lösliche Kation-Anion-Tensid-Komplex gemäß Formel I, dessen Herstellung vorteilhaft in der Weise erfolgt, daß äquimolare Mengen eines kationaktiven Tensids der Formel II



mit oben genannter Bedeutung für  $\text{R}_1$  sowie  $\text{X}^{\ominus}$  = Halogenid und eines anionenaktiven Tensids der Formel III



mit oben genannter Bedeutung für  $\text{R}_2$  und  $\text{Me}^{\oplus}$  = Ionen der 1. oder 2. Hauptgruppe des PSE sowie Ammonium- oder Wasserstoffionen umgesetzt werden.

Durch Ausbildung von Adsorptionsschichten auf der Oberfläche der magnetischen Pigmente, bevorzugt an den sogenannten aktiven Zentren an der Pigmentoberfläche, unabhängig von deren Ladung, d. h. sowohl an positiven als auch negativen Stellen der Pigmentoberfläche, kommt es nicht nur zu einer wirkungsvolleren Dispergierung der magnetischen Pigmente und einer stärkeren Hydrophobierung der Pigmentoberfläche, sondern auch zu einer wirkungsvolleren Begegnung der unter Feuchtigkeit als auch von anderen Materialien, wie beispielsweise den bei der Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern verwendeten organischen Polymerbindemitteln hervorgerufenen Zersetzung der Pigmente zu nichtmagnetischen Bestandteilen.

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

Als magnetisch anisotropes Material werden bevorzugt feinteilige nadelförmige  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente, cobaltdotierte Eisenoxide, Chromdioxide, Bariumferrite und Metallpigmente verwandt.

Als Bindemittel für die Magnetschichten kommen die üblichen Polymere, wie Polyurethanelastomere, hydroxylgruppenhaltige Mischpolymerisate (Polyvinylformal u. a.), chlorierte Polymere, Nitrocellulose, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere, Epoxidharze 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, Xylen), lineare Ketone (Aceton, Methyläthylketon), cyclische Ether (Tetrahydrofuran, Dioxan), Ester (Essigsäureethyl-, Essigsäurebutylester) und chlorierte Kohlenwasserstoffe (Dichlorethan, Dichlormethan) 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 Aufzeichnungsträger zeichnen sich insbesondere in einer hohen Packungsdichte, einem hohen Rechteckfaktor ( $\phi_R/\phi_S$ ), einem verbesserten Ausrichtungskoeffizienten sowie einer glatten Bandoberfläche aus.

Die magnetischen Aufzeichnungsträger besitzen aufgrund der erzielten Verbesserungen vorteilhaftere Aufzeichnungs- und Wiedergabequalitäten, auch nach künstlicher Alterung bei erhöhter Temperatur und relativer Feuchte. Die Erfahrung hat gezeigt, daß eine Alterung von 6 Tagen bei 50°C und 45% relativer Feuchtigkeit einer Alterungsdauer von etwa einem halben Jahr unter normalen Lagerbedingungen entspricht.

#### Ausführungsbeispiel

In einer Rührwerkskugelmühle werden folgende Stoffe dispergiert:

- 7500 g Chromdioxid,  $H_c = 335 \text{ A/cm}$
- 10290 g 1,2-Dichlorethan
- 1960 g Cyclohexanon
- 300 g Alkylamidomethyl-dimethylbenzylammoniumalkylethersulfosuccinat nach Formel I
- 600 g 15gew.-%ige Lösung eines Mischpolymerisates aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal in 1,2-Dichlorethan
- 10500 g 15gew.-%ige Lösung eines Polyesterurethans in 8 Volumenteilen 1,2-Dichlorethan und 2 Volumenteilen Cyclohexanon
- 126 g Triglyceridester der höheren Fettsäuren mit einem Gehalt an cis-Docos-13-ensäure von mindestens 40% im Estergemisch

Die Dispersion wird filtriert und auf eine Unterlage aus PETP aufgetragen, in einem Magnetfeld wird das Pigment in eine Vorzugsrichtung orientiert, dann kalandriert und getrocknet. Die Dicke der Magnetschicht beträgt danach 5  $\mu\text{m}$ . Die beschichtete Magnetbahn wird auf eine Bandbreite von 3,81 mm geschnitten.

In Abhängigkeit vom eingesetzten Polyesterurethan und zur Verbesserung der Hydrolyse- und Klimabeständigkeit der Magnetschicht kann der Dispersion vor ihrem Antrag auf die Polyesterlage ein Polyisocyanat zugesetzt werden. In der nachfolgenden Tabelle werden die Eigenschaften eines magnetischen Aufzeichnungsträgers I ohne den erfindungsgemäßen Zusatz des Dispergierhilfsmittels nach Formel I, eines erfindungsgemäßen magnetischen Aufzeichnungsträgers II und eines dem Stand der Technik entsprechenden handelsüblichen Magnetbandes III (CrO<sub>2</sub>-Audiokassettenband IEC II VEB Magnetbandfabrik Dessau) verglichen.

Tabelle

Kennwerte	Aufzeichnungsträger		
	I	II	III
Volumenfüllfaktor [%]	32,4	45,2	40,8
$\varphi_{RS}/\varphi_S$	0,70	0,92	0,87
Ra [ $\mu\text{m}$ ]	0,051	0,025	0,032
Rz [ $\mu\text{m}$ ]	0,391	0,207	0,251
RDN	106	367	276
$\Delta\phi$ 3% Frischmessung [dB]	+3,1	+5,8	+4,7
$\Delta\phi$ 3% nach Klima [dB] (6 Tg, 50°C, 45% RF)	+1,7	+5,1	+3,4
$\Delta\phi$ 10 max Frischmessung [dB]	-9,7	-5,9	-7,2
$\Delta\phi$ 10 max nach Klima [dB] (6 Tg, 50°C, 45% RF)	-9,9	-5,9	-7,5

Ra = Mittelrauhwert

Rz = gemittelte Rauhtiefe

RDN = Amplitudendichte