



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 286 682 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 5/712

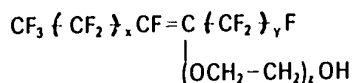
DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 11 B / 330 217 6	(22)	30.06.89	(44)	31.01.91
(71)	VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, O - 4500 Dessau, DE				
(72)	Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Weisflog, Ute, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Willkomm, Maria, Dipl.-Chem.; Schulze, Christine, Dipl.-Chem.; Prescher, Dietrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schulze, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., Kretschmar, Günter, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Magnetbandfabrik Dessau, PSF 163, O - 4500 Dessau; Akademie der Wissenschaften der DDR, ZIOC, O - 1199 Berlin, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern				

(55) magnetische Aufzeichnungsträger; Dispersion; Polymerbindemittel; Dispergierhilfsmittel; perfluorierte Olefine; Derivate

(57) Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern für die Aufzeichnung von Daten in analoger und digitaler Form 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 nichtmagnetische und nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichtung der magnetisierbaren Pigmentteilchen durch ein Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht. Als Dispergator werden Gemische von Derivaten perfluorierter Olefine nach der allgemeinen Formel



mit x = 3 bis 14

y = 0 bis 13

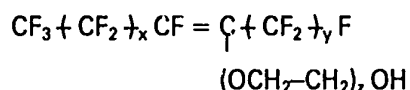
x + y ≤ 17

z = 1 bis 15

angewendet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern 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 nichtmagnetische und nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichtung der magnetisierbaren Pigmentteilchen durch ein Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schicht als Dispergator Gemische von Derivaten perfluorierter Olefine, deren Alkylrest 6–17 C-Atome aufweist, nach der allgemeinen Formel (1)



mit $x = 3-14$
 $y = 0-13$
 $x + y \leq 17$
 $z = 1-15$

enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Dispergator in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 6,5 Gew.-%, vorzugsweise 1,4 bis 4,2 Gew.-% bezogen auf die Menge angesetzten Pigmentes in der Ansatzformulierung des magnetischen Aufzeichnungsträgers angewendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das magnetische Pigment mit der Gesamtmenge Dispergator in einem organischen Lösungsmittel unter Zugabe von Polymerbindemittel in einer Menge von 1–20 Gew.-%, vorzugsweise 5–13 Gew.-%, der vorgesehenen Gesamtbindemittelmenge dispergiert wird und anschließend unter Zugabe des Restbindemittels und der Zusatzstoffe, wie Gleitmittel und Antistatika bis zur Endkorngröße fein dispergiert und die entstandene Dispersion nach Filtration auf einen Träger aufgebracht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern für die Aufzeichnung von Daten in analoger und digitaler Form durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropem 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 der aufgetragenen Schicht und einer geeigneten Oberflächenbehandlung der Magnetschicht.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

An hochwertige Magnetschichten, die eine Verbesserung der magnetischen Aufzeichnung ermöglichen sollen, werden Anforderungen in mehrfacher Hinsicht gestellt. Einesteils soll der magnetische Aufzeichnungsträger hervorragende mechanische Eigenschaften besitzen, um auch bei Benutzung unter extremen Bedingungen einen langen und störungsfreien Betrieb zu ermöglichen, zum anderen stellen jedoch auch die elektromagnetischen Eigenschaften der Magnetschicht ein wesentliches Kriterium für die Qualität des Aufzeichnungsträgers dar. Besonders bei Betrieb auf modernen Geräten der Bildinformationsspeicherung sowie für die hochwertige Audio-Aufzeichnung und Audio-Wiedergabe ist es erforderlich, daß die Magnetschichten eine besonders hohe Packungsdichte des magnetischen Materials bei immer dünneren Schichtdicken aufweisen, des weiteren die Oberflächenglätte und die Gleichmäßigkeit der Schicht in hohem Maße verbessert werden. Solche Magnetschichten weisen einesteils einen hohen Anteil an magnetisierbarem Material in der Magnetschicht auf, andererseits besitzen die magnetisierbaren, nadelförmigen Teilchen einen ausgeprägten Ausrichtungsgrad in der Aufzeichnungsrichtung.

Die Erfüllung dieser Anforderungen hängt nicht allein vom verwendeten Magnetpigment und Bindemittel ab, sondern es muß auch den Wirkmöglichkeiten der Hilfsstoffe, verbunden mit einer Verbesserung der Verarbeitbarkeit magnetischer Dispersionen, immer mehr Beachtung geschenkt werden.

Die Dispergierbarkeit der magnetischen Teilchen wird hauptsächlich durch das Zusammenspiel der magnetischen Pigmente mit den Dispergatoren einerseits und der Dispersion des polymeren Bindemittels andererseits bestimmt, wobei für jedes Magnetmaterial bzw. jede Polymerdispersion geeignete Dispergatoren ermittelt werden müssen.

Als Dispergierhilfsmittel, die bei der Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern 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 Magnetschichten 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 Adsorptionseenthalpie der Betrag der Adsorptionsehtropie herabgesetzt und für die praktische Anwendung die selektive Wirksamkeit verringert.

Die phosphorhaltigen Dispergatoren 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).

Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, durch Ausbildung von Adsorptionsschichten auf der Oberfläche des magnetischen Pigmentes, bevorzugt an den sogenannten aktiven Zentren an der Pigmentoberfläche, nicht nur zu einer wirkungsvolleren Dispergierung der magnetischen Pigmente und einer stärkeren Hydrophobierung der Pigmentoberfläche zu kommen, 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.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung, durch Ausbildung von Adsorptionsschichten auf der Oberfläche des magnetischen Pigmentes nicht nur zu einer wirkungsvolleren Dispergierung der magnetischen Pigmente und einer stärkeren Hydrophobierung der Pigmentoberfläche zu kommen, sondern auch zu einer wirkungsvolleren Begegnung der unter Feuchtigkeit als auch von anderen Materialien hervorgerufenen Zersetzung der Pigmente zu nichtmagnetischen Bestandteilen, wird dadurch erfindungsgemäß gelöst, daß durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropem Material und üblichen Zusatzstoffen in einer Polymerbindemittellösung, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetische und nichtmagnetisierbare 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 Dispergatoren zum Einsatz kommen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich die Forderung nach einer stärkeren Hydrophobierung der Pigmentoberfläche bei gleichzeitig wirkungsvollerer Begegnung der unter Feuchtigkeit als auch von anderen Materialien hervorgerufenen Zersetzung der Pigmente zu nichtmagnetischen Bestandteilen dann vorteilhaft lösen läßt, wenn erfindungsgemäß beim Dispergieren Gemische von Derivaten perfluorierter Olefine der Formel (1)



mit

$$\begin{aligned} x &= 3-14 \\ y &= 0-13 \\ x + y &\leq 17 \\ z &= 1-15 \end{aligned}$$

zugesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich insbesondere Gemische von Derivaten perfluorierter Olefine nach (2) der Formel



mit

$$\begin{aligned} x + y &= 3 \text{ bis } 11 \\ z &= 6 \text{ bis } 7 \end{aligned}$$

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

Als magnetisch anisotropes Material werden bevorzugt feinteilige nadelförmige γ -Fe₂O₃-Pigmente, cobaltdotierte Eisenoxide, Chromdioxide, Bariumferrite und Metallpigmente zur Anwendung gebracht.

Als Bindemittel für die Magnetschichten kommen die üblichen Polymere, wie Polyurethanelastomere, hydroxylgruppenhaltige Mischpolymerisate, beispielsweise 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 (Benzen, Toluol, Xylen), lineare Ketone (Aceton, Methyläthylketon), cyclische Ether (Tetrahydrofuran, Dioxan), Ester (Essigsäureäthyl-, 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 den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten magnetischen Aufzeichnungsträger zeichnen sich insbesondere durch einen hohen Rechteckfaktor und Ausrichtungsquotienten, einen hohen Volumenfüllfaktor, einen niedrigen spezifischen Oberflächenwiderstand, gute Pegelgleichmäßigkeit und einen verbesserten Nennflußabstandes aus (siehe Tab.).

Ausführungsbeispiel

In einer Kugelmühle wird folgendes Gemisch über 36 Stunden angerieben und dispergiert:

	Gewichtsteile
CrO ₂	1 000
Gemisch von Derivaten perfluorierter Olefine nach Formel (2)	30
Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal	20
1,2-Dichlorethan	1 672
n-Butanol	319

Danach erfolgt die weitere Dispergierung in einer Rührwerkskugelmühle über einen Zeitraum von 4,0 Stunden bei einem Durchsatz von 1,5 l/min. Nach Abschluß der Feindispergierung erfolgt mit dem Bearbeitungsschritt der Auflackung die Zugabe und Homogenisierung der restlichen Rezepturbestandteile in der magnetischen Dispersion:

	Gewichtsteile
Polyesterurethan	141
Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal	56
Silikonöl	7
Alkylbenzen	5
1,2-Dichlorethan	1 028
n-Butanol	196
1,4-Hydroxybenzen	3

Nach Filtration wird das Dispersionsgemisch auf eine 11 µm starke Polyesterunterlage aufgetragen und zwar in der Weise, daß man nach Entzug der Lösungsmittel und Druck- und Temperaturbehandlung der Magnetbahn eine Schichtdicke von 5,5 µm erreicht. Die Magnetschicht durchläuft in der Beschichtungsmaschine im noch feuchten Zustand ein Magnetfeld, in welchem die Pigmentteilchen entsprechend der Feldlinien ausgerichtet werden.

Die kalandrierte Magnetbahn wird nun auf die gewünschte Bandbreite von 3,81 mm aufgeschnitten. In Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel bzw. Polyesterurethan und zur Verbesserung der Klima- und Hydrolysebeständigkeit der Magnetschicht kann den Dispersionen vor ihrem Antrag auf die PETP-Unterlage ein Polyisocyanat in untergeordneter Menge zugesetzt werden.

Zum Zwecke der Bewertung elektroakustischer Kennwerte nach TGL 15552/02 im Frischzustand des Bandmaterials als auch nach Lagerung unter Klimabedingungen wird die Änderung des Nennflußabstandes, der relativen Empfindlichkeit bei 315 Hz als auch bei hohen Frequenzen (12,5 kHz), des Kopierdämpfungsmaßes und der relativen Aussteuerbarkeit bei hoher Frequenz = 10 kHz ausgewiesen.

In der nachfolgenden Tabelle werden die Eigenschaften eines magnetischen Aufzeichnungsträgers I ohne den erfindungsgemäßen Zusatz des Dispergierhilfsmittels und eines erfindungsgemäßen magnetischen Aufzeichnungsträgers II gegen eines dem Stand der Technik entsprechenden handelsüblichen Magnetbandes (ORWO Typ 137, TGL 15552) als prozentuale Änderung im Vergleich zur Änderung des handelsüblichen Magnetbandes ($\pm 100\%$) angegeben.

Tabelle

Kennwerte

– prozentuale Änderung
(Vergleichsband $\pm 100\%$)

		I	II
Nennflußabstand	(%)	97,0	36,4
relat. Empfindlichkeit 315 Hz	(%)	103,4	32,0
relat. Empfindlichkeit 12,5 kHz	(%)	92,0	21,7
Kopierdämpfungsmaß	(%)	115,1	49,4
relat. Aussteuerbarkeit	(%)	90,8	11,3