



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **241 150 A1**4(51) **G 11 B 5/702****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 11 B / 280 801 4	(22)	19.09.85	(44)	26.11.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Magnetbandfabrik Dessau, 4500 Dessau, Kochstedter Kreisstraße, DD
(72)	Gähde, Joachim, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Gehrke, Rolf, Dipl.-Chem.; Gnauck, Roland, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Scheffer, Wilfried, Dipl.-Chem.; Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Magnetogrammträgern

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung von Magnetogrammträgern für die Speicherung von Daten in digitaler oder analoger Form. Ziel der Erfindung ist es, eine Bindemittelkombination zu finden, die dem Magnetogrammträger gute mechanische Eigenschaften verleiht und die in kostengünstigen und leicht rückgewinnbaren Lösungsmitteln löslich ist und somit den Herstellungsprozeß ökonomischer gestaltet. Die Aufgabe wurde durch die Anwendung einer Bindemittelkombination aus einem Vinylpolymeren und einem bromhaltigen Polyurethanelastomeren gelöst. Das bromhaltige Polyurethanelastomer erhält man nach bekannten Verfahren durch Reaktion eines hydroxylgruppenhaltigen Polyalkylenglykolphosphorsäureesters mit einem Diisocyanat und einem bromierten aliphatischen Diol als Kettenverlängerer.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Magnetogrammträgern durch Beschichten einer flexiblen Trägerfolie mit einer magnetischen Schicht, welche aus in einer Bindemittelkombination eingebetteten und ausgerichteten magnetischen Teilchen besteht, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Bindemittelkombination aus
 - 30–95 Gewichtsteilen eines in Dichlorethan löslichen Polyesterurethans aus einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 6 C-Atomen, einem bromierten aliphatischen Diol mit 4 C-Atomen und einem Diisocyanat mit 8 bis 20 C-Atomen, sowie
 - 70–5 Gewichtsteile eines Vinylpolymeren besteht und daß dem Bindemittelgemisch eine untergeordnete Menge eines Di- oder Polyisocyanates zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Polyurethanelastomere als bromiertes aliphatisches Diol 2,3-Dibrombutandiol-1,4, als Isozyanatkomponente 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, als Polyolkomponente ein Polyalkylenglykoladipinat im Molmassenbereich von 1000–3000 enthält, wobei das Alkylenglykol 2–6 C-Atome besitzt.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Polyurethanelastomere als bromiertes aliphatisches Diol 2,3-Dibrombutandiol-1,4, als Isozyanatkomponente 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, als Polyolkomponente ein Polyalkylenglykoladipinat im Molmassenbereich von 1000–3000 enthält, wobei das Alkylenglykol 2–6 C-Atome besitzt.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Vinylpolymere Polyvinylalkanale, vorzugsweise Polyvinylformale oder Mischpolymerisate des Vinylchlorids mit Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylalkohol, Acrylnitril oder nachchloriertes Polyvinylchlorid verwendet wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Di- oder Polyisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Polymethylenphenylenisocyanat oder das Reaktionsprodukt von 1 Mol Trimethylolpropan mit 3 Mol Toluylendiisocyanat zugesetzt werden, so daß der Anteil am Gesamtbindemittel 5–20 Gew.-% beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Magnetogrammträgern für die Speicherung von Daten in digitaler oder analoger Form, bestehend aus einem nichtmagnetischen Trägermaterial und einer darauf befindlichen Schicht magnetischer Pigmente, die in einem polyurethanhaltigen Bindemittelsystem gleichmäßig feinverteilt sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Mit dem technischen Fortschritt sind steigende Anforderungen an Magnetogrammträger eng verbunden. Das betrifft sowohl ihre speichertechnischen und mechanischen Eigenschaften, als auch die Ökonomie des Verfahrens ihrer Herstellung. Im allgemeinen ist es üblich, Magnetogrammträger für die Speicherung von Daten in digitaler oder analoger Form so herzustellen, daß ein in einer Lösung eines Bindemittelsystems dispergiertes magnetisches Pigment, z. B. nadelförmiges γ -Eisen-III-oxid auf eine nichtmagnetisierbare flexible Unterlage aufgebracht, die aufgetragene Schicht durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet und diese gegebenenfalls zwecks Härtung des Bindemittels oder zum Zwecke einer Oberflächenvergütung anschließend einer Nachbehandlung unterworfen wird. Als nichtmagnetisierbares Trägermaterial dienen vorzugsweise flexible Polymerfolien, z. B. aus Polyethylenterephthalat, PVC, Cellulosetriacetat oder Polyimid (siehe „Technologie der Magnetbandherstellung“, G. I. Braginskij, E. N. Timofeev, Akademie-Verlag Berlin, 1981). Die hohen Anforderungen an mechanische speichertechnische und herstellungsspezifische Eigenschaften werden im wesentlichen durch das Bindemittelsystem realisiert.

Im allgemeinen besteht das Bindemittelsystem aus einer hartelastischen Polymerkomponente mit gutem Schichtbildungsvermögen, in die zur Flexibilisierung eine weichelastische, kautschukartige Komponente eingelagert ist. Die weichelastische Komponente hat gewöhnlich geringere physikalisch-mechanische Eigenschaften als die hartelastische Komponente. Mit den handelsüblichen Polyurethanelastomeren stehen nichtelastische Polymerkomponenten mit guten physikalischen Eigenschaften, insbesondere einer guten Abriebbeständigkeit zur Verfügung. Sie haben für die Herstellung magnetischer Aufzeichnungsmaterialien ein breites Anwendungsgebiet gefunden. Voraussetzung für ihren Einsatz zur Herstellung von Magnetogrammträgern ist jedoch ihre Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln. Geeignete lineare Polyurethanelastomere mit guten physikalisch-mechanischen Eigenschaften sind stofflich so aufgebaut, daß gut ausgebildete Hartsegmentdomänen neben der amorphen Weichphase vorliegen und der Molmassenbereich 10000 bis 30000 beträgt. Bevorzugt angewendete Polyurethanelastomere sind Polyesterurethane aus Adipinsäure, Butandiol-1,4 und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat wie z. B. in der DE-OS 1287700 beschrieben.

Löslich sind solche linearen Polyurethanelastomere nur in stark polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Tetrahydrofuran.

Obwohl aus ökonomischer, technologischer und arbeitsschutztechnischer Sicht schwerwiegende Bedenken gegen den Einsatz dieser Lösungsmittel bestehen (Verdampfungsenthalpie, Hygroskopizität, Stabilität, Giftigkeit, Rückgewinnbarkeit), haben diese linearen Polyurethanelastomeren wegen ihrer guten physikalisch-mechanischen Eigenschaften eine große Bedeutung für die Herstellung von Magnetogrammträgern erlangt.

In den kostengünstigen, leicht rückgewinnbaren und stabilen Lösungsmitteln, wie Ethylacetat, Butylacetat, Dichlorethan usw. sind sie nicht, oder nur unvollständig löslich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, für Magnetogrammträger, die feinverteiltes magnetisches Pigment in der Aufzeichnungsschicht enthalten, solche mit einer hartelastischen Komponente verträglichen Polyurethanelastomere zu finden, die in kostengünstigen, leicht rückgewinnbaren und stabilen Lösungsmitteln vollständig löslich sind und die gegenüber der Verwendung handelsüblicher geeigneter Polyesterurethane aus Adipinsäure, Butandiol-1,4 und 4,4'-Diphenylurethandiisocyanat zu magnetischen Aufzeichnungsmedien führen, die gleich gute anwendungstechnische Eigenschaften besitzen aber ökonomisch günstiger herstellbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde für Magnetogrammträger, die feinverteiltes magnetisches Pigment in der Aufzeichnungsschicht enthalten, solche mit einer hartelastischen Komponente verträglichen Polyurethanelastomere zu finden, die in kostengünstigen, leicht rückgewinnbaren und stabilen Lösungsmitteln vollständig löslich sind und die gegenüber der Verwendung handelsüblicher geeigneter Polyesterurethane aus Adipinsäure, Butandiol-1,4 und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zu magnetischen Aufzeichnungsmedien führen, die gleich gute anwendungstechnische Eigenschaften besitzen, aber ökonomisch günstiger herstellbar sind. Die Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, daß man ein Polyesterurethan verwendet, das aus einem Alkylenglykol-Adipinsäurepolyester als Polyolkomponente, aromatischen Diisocyanaten als Isozyanatkomponente und einem bromierten aliphatischen Diol mit 4 C-Atomen als Kettenverlängerer besteht. Als bromiertes aliphatisches Diol verwendet man 2,3-Dibrombutandiol-1,4 und/oder 2,3-Dibrombutendiol-1,4.

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyurethanelastomere besitzen eine Molmasse von 10000 bis 30000 und weisen endständige Hydroxylgruppen auf. Sie sind gut löslich in Dichlorethan und Methylenchlorid. Zusätze von untergeordneten Mengen aliphatischer Ketone wie Zylohexanon oder Methylethylketon sind möglich.

Der K-Wert nach Fikentscher (Zellulosechemie 30 [1931], S. 58 ff.) von geeigneten Polyurethanelastomeren beträgt 50–70 Einheiten, insbesondere 53–65 Einheiten.

Mit Mischpolymerisaten vom Typ Vinylchlorid–Vinylacetat, Vinylchlorid–Vinylidenchlorid, Vinylidenchlorid–Acrylnitril, Vinylchlorid–Vinylacetat–Vinylalkohol und acetat- und hydroxylgruppenhaltigen Polyvinylformalen ist es gut verträglich und bildet mit ihnen glasklare, zähelastische Filme.

Die Polyurethanelastomere werden auf dem Wege der Synthese sowohl in der Schmelze als auch in der Lösung erhalten.

Anwendbar ist sowohl das One-Shot- als auch das Präpolymerverfahren. Durch Zusatz von Katalysatoren, wie z. B.

Sn-Verbindungen oder Aminen kann der Herstellungsprozeß beschleunigt werden.

Als Ausgangsprodukt für die in dieser Erfindung verwendeten Polyurethane benutzt man hydroxylgruppenhaltige Polyester aus organischen Dicarbonsäuren und niedermolekularen Diolen. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure. Beispiele für geeignete Dirole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butylenglykol, Hexamethylenglykol, 2,3-Dibrombutendiol-1,4 und 2,2'-Dimethylpropandiol-1,3. Die Polyester weisen eine mittlere Molmasse von 500–4000, vorzugsweise von 800–2000 auf.

An Stelle der hydroxylgruppenhaltigen Polyester können auch hydroxylgruppenhaltige Polyether angewendet werden, wie zum Beispiel Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetramethylenglykole sowie Misch- und Blockpolymere daraus im Molmassenbereich 500–5000, vorzugsweise 600–3600.

Zur Herstellung der in dieser Erfindung verwendeten Polyurethanelastomere können folgende Isozyanate angewendet werden: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, ferner Umsetzungsprodukte dieser Isozyanate mit niedermolekularen Diolen und endständigen Isozyanatgruppen, sowie bifunktionelle Isozyanate auf Uretdion- bzw. Isozyanuratbasis. Die nachfolgende Verarbeitung des in dieser Erfindung verwendeten Polyurethans erfolgt in bekannter Weise derart, daß man das Polyurethan welches unter Verwendung eines bromierten aliphatischen Diols hergestellt wurde, erfindungsgemäß in Dichlorethan oder einem Gemisch aus Dichlorethan und z. B. 10 Gew.-% Zylohexanon löst. Dieser Lösung setzt man danach die hartelastische Komponente, Dispergierhilfsmittel, Gleitmittel und Antistatika zu, trägt in die Lösung magnetisches Pigment ein und dispergiert es in einer Kugelmühle oder einer Rührwerkskugelmühle bis zur gewünschten Pigmentfeinheit.

Als magnetisches Pigment können beliebige Pigmente wie z. B. γ -Eisen-III-oxid, Magnetit, magnetisches Chromdioxid, kobaltmodifizierte Eisenoxide, magnetische Metall- oder Metallegierungspigmente oder Bariumferrit eingesetzt werden.

Es ist ein weiteres Kennzeichen der Erfindung, daß man der Dispersion noch 5–20 Gew.-% eines Di- oder Polyisocyanates, wie 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Polymethylenphenylenisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat oder das Reaktionsprodukt von 3 Mol Toluylendiisocyanat mit 1 Mol Trimethylolpropan hinzufügt. Damit können bestimmte Eigenschaften, wie Haftfestigkeit oder die thermische Beständigkeit weiter verbessert werden. Diese Verbesserung kann man auch durch Bestrahlen des fertigen Magnetogrammträgers mit kurzwelligen UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen erreichen. Die magnetische Dispersion wird anschließend filtriert und mittels einer Rasterwalze auf ein nichtmagnetisierbares Trägermaterial, üblicherweise eine Folie aus Polyethylenterephthalat, Cellulosetriacetat, PVC oder Polyimid mit einer Stärke von 5–75 μ m, aufgetragen. In einem Magnetfeld wird das Pigment in eine Vorzugsrichtung orientiert, anschließend bei Temperaturen von 30–120°C getrocknet und durch eine Druck-Hitzebehandlung zwischen geheizten und polierten Stahlwalzen verdichtet und geglättet. Das bahnförmige Material wird durch Schneiden oder Stanzen in die gewünschte Anwendungsform gebracht.

Ausführungsbeispiel 1

In einem beheizbaren Reaktionsgefäß werden 1456 g eines entwässerten Polyesters (Polyethylenglykoladipinat) mit einer mittleren Molmasse von 2000 mit 338 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat 2 Stunden unter Vakuum (1 Torr) und Rühren bei 80°C umgesetzt. Das gebildete Prepolymere mit NCO-Gruppen wird danach auf 120°C aufgeheizt und es wird 2,3-Dibrombutendiol-1,4 im festen Zustand in das Reaktionsgemisch eingerührt. Die Menge an Dibrombutendiol errechnet sich aus dem NCO-Gehalt des Prepolymeren. Sie wird so gewählt, daß im Endprodukt nach vollständiger Umsetzung ein geringer Überschuß an OH-Gruppen vorhanden ist. Nach 10 min Rühren unter Normaldruck und ohne zusätzliche Heizung entsteht eine klare, leicht gelblich gefärbte Schmelze. Diese wird in auf 140°C vorgewärmte Metallformen eingefüllt.

Die vollständige Umsetzung erfolgt durch 4stündige Nachreaktion bei 140°C und anschließender Temperung von 24 h bei 120°C.

Das blockförmige Produkt wird nachfolgend granuliert. Es ist gut löslich in 1,2-Dichlorethan, dem zur Verbesserung der Filmbildung 10 Gewichtsteile Zylohexanon beigemischt wurden. 15 Gew.-%ige Lösungen des Polyurethan wurden zur Untersuchung der Verträglichkeit mit gleichen Mengen 15 Gew.-%iger Lösungen eines Mischpolymerisates aus 85% Vinylchlorid, 10% Vinylacetat und 5% Vinylalkohol bzw. eines Polyvinylformals mit 6% Vinylalkohol und 12% Vinylacetat gemischt. Die erhaltenen Gemische waren klar und zeigten keine Phasentrennung.

Sie wurden nachfolgend auf Glasplatten ausgegossen und das Lösungsmittel wurde durch Trocknen bei 80°C entfernt. Die Polymerfilme waren glasklar und zeigten keine Entmischungserscheinungen. Der abgelöste Film war zähelastisch. Zu einem Teil der gemischten Polymerlösungen wurde Polyphenylenmethylenisocyanat zugemischt. Die Menge, bezogen auf die gelösten Polymeren, betrug 10 Gew.-%. Nach dem Trocknen bei 80°C und dem nachfolgenden Aushärten (2 h bei 120°C) entstanden glasklare zähelastische Filme, die in Tetrahydrofuran bzw. Dimethylformamid unlöslich waren. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Magnetbandes durch Verwendung von bromierten aliphatischen Diolen wird in einer Rührwerkskugelmühle mit einem Mahltopfvolumen von 5000 Volumenteilen, die mit ca. 1000 U/min betrieben wird, die nachfolgend beschriebene Mischung unter Verwendung von Glasperlen dispergiert.

8000 Gew.-Teile γ -Fe₂O₃
23600 Gew.-Teile 1,2 Dichlorethan
2620 Gew.-Teile Zyklohexanon
80 Gew.-Teile eines sauren Phosphorsäureestergemisches
120 Gew.-Teile Olivenöl
1000 Gew.-Teile Polyvinylformal
1000 Gew.-Teile 2,3 Dibrombuten-haltiges Polyurethan entspr. Bsp. 1

Anschließend werden der feindispersierten magnetischen Dispersion 296 Gew.-Teile einer 75 Gew.-%igen Lösung des Reaktionsproduktes von 1 Mol Trimethylolpropan mit 3 Mol Toluylendiisocyanat zugesetzt. Die Dispersion wird filtriert und mittels einer Rasterwalze auf eine 12 µm starke Polyesterfolie aufgetragen. Nach dem Orientieren im Magnetfeld erfolgt die Trocknung bei ansteigenden Temperaturen von 30 auf 120°C. Mittels einer Druck-Hitzebehandlung zwischen geheizten und polierten Stahlwalzen wird die Magnetschicht verdichtet und geglättet. Ihre Dicke beträgt 5,5 µm. Sie härtet innerhalb von 2 Tagen ohne zusätzliche Wärmebehandlung aus und das beschichtete Material wird nachfolgend auf eine Breite von 3,81 mm geschnitten und in eine normale Tonbandkassette eingespult. Zur Prüfung der mechanischen Beständigkeit wird auf dem Band mittels eines handelsüblichen Kassettensrecorders ein 8 kHz Signal aufgezeichnet. Über eine Zeitdauer von 200 Abspielungen wird das Wiedergabesignal fortlaufend registriert.

Ein Pegelabfall war nicht feststellbar. Anschließend wurde der Magnetkopf und die Bandführungselemente visuell untersucht. Staubförmige Ablagerungen, die auf einen erhöhten Bandverschleiß hingewiesen hätten, waren nicht feststellbar.

Ausführungsbeispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde ein Polyurethan unter Verwendung von Polybutylenglycoladipinat mit einem Molekulargewicht von 2000 synthetisiert.

Das Produkt besaß analoge Eigenschaften zu dem im Beispiel 1 hergestellten Polyurethan. Die Anwendung dieses Polyurethans zur Magnetbandherstellung ergab ein Kassettenband mit analogen Eigenschaften.

Vergleichsbeispiel

Es wurde analog Beispiel 2 verfahren. An Stelle von 2,3-Dibrombutendiol-1,4 wird eine äquivalente Menge Butandiol 1,4 zugesetzt. Der übrige Herstellungsvorgang erfolgte vollständig analog Beispiel 1.

Das erhaltene Polyurethan war unlöslich in 1,2-Dichlorethan, bzw. im Gemisch mit Zyklohexanon. Ein Magnetband war unter Verwendung des genannten Lösungsmittels bzw. des Gemischs nicht herstellbar.

Um einen Vergleich der mechanischen Eigenschaften durchführen zu können, wurde eine magnetische Dispersion derart hergestellt, daß der im Ausführungsbeispiel 1 genannte Anteil von 1,2-Dichlorethan durch Tetrahydrofuran ersetzt wurde. Zur Vermeidung der Bildung von explosiven Gemischen mit Luft wurden während der Dispersionsherstellung die Behälter mit Stickstoff inertisiert.

Das erhaltene Magnetband wurde analog Beispiel 1 geprüft. Es zeigte ein identisches Verhalten bei Anwendungstest.