

(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **269 035 B1**

5(51) G 11 B 5/712

PATENTAMT der DDR

(21) WP G 11 B / 295 995 2

(22) 06.11.86

(45) 12.09.90

(44) 14.06.89

(71) VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, Dessau, 4500, DD

(72) Krüger, Volker, Dipl.-Chem.; Schefter, Wilfried, Dipl.-Chem.; Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Winkler, Horst; Franke, Ute, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger**

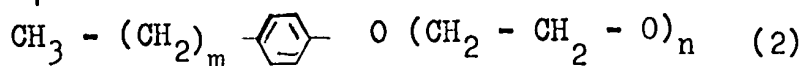
Patentansprüche:

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 nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichtung der magnetisierbaren Teilchen durch ein Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht, **gekennzeichnet dadurch**, daß für das Dispergieren des magnetischen Pigments als Dispergierhilfsmittel ein binäres Gemisch unterschiedlicher Phosphorsäureester eingesetzt wird, bestehend aus

A: einem Phosphorsäureester der Formel (1)



R_1 = Alkylphenylethoxyradikal der Formel (2)



mit $m = 4$ bis 21

$n = 3$ bis 20

$R_2 = R_1$ oder H und

B: einem Phosphorsäureester der Formel (1), worin

R_1 = verzweigter oder unverzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen

$R_2 = R_1$ oder H

ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Phosphorsäureester A und B als Gemisch im Verhältnis 10:1 bis 1:1 eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Dispergierhilfsmittel in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge eingesetztes Pigment, in der Magnetbandrezeptur eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropem Material und üblichen Zusatzstoffen in einer Polymerbindemittellösung, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichten der magnetisierbaren Partikel mit Hilfe eines Magnetfeldes, Entzug des Lösungsmittels aus der aufgetragenen Schicht und einer geeigneten Oberflächenbehandlung der Magnetschicht.

Für die modernen Magnetaufzeichnungsträger, die in der Audio-, Video- und Computertechnik eingesetzt werden, erhöhen sich in steigendem Maße die Qualitätsanforderungen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Reißfestigkeit, Abriebfestigkeit, Elastizität, Oberflächengüte und vor allem auf die elektroakustischen bzw. speicher- und videotechnischen Werte gelegt. Dies erfordert nicht nur eine Vervollkommnung der eingesetzten magnetisierbaren Materialien wie Chromdioxid, cobaltdotiertem Eisenoxid, Metallpigmenten und Bariumferriten, sondern es muß auch den Wirkmöglichkeiten der Hilfsstoffe, verbunden mit einer Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Mischungen, mehr Beachtung geschenkt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der vorhandenen Literatur kristallisieren sich bei den Dispergierhilfsmitteln vor allem drei Hauptrichtungen heraus. Da wäre zunächst das oft zitierte Lecithin. Dieser Naturstoff mit seinem 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 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. Universeller sind dagegen die phosphorhaltigen Dispergierhilfsmittel, die die dritte Gruppe darstellen. Die phosphorhaltigen Tenside 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.

Im WP 250602 werden Phosphorsäureester mit Phosphonsäuren als ein anionenaktiv wirkendes phosphorhaltiges Dispergierhilfsmittelgemisch eingesetzt. Mit der Anwendung solcher speziellen phosphorhaltigen Tensidgemische in Magnetbandrezepturen wird der Vorteil der anionenaktiven Substanzen zur Verstärkung des negativen Potentials dispergierter magnetischer Pigmentpartikel genutzt.

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 Tonhöhenchwankungen 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.

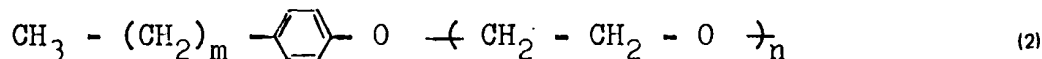
Für die feste Einbettung der benetzten Pigmente in die Bindemittelmatrix müssen ausreichend starke Bindungsmöglichkeiten zwischen den beiden Partnern vorhanden sein. Den Hauptanteil an diesen Bindungen tragen in der Regel die Wasserstoffbrücken. Aus diesen Überlegungen resultiert der Einsatz geeigneter 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

R₁ = Alkylphenylethoxyradikal der Formel

mit

m = 4 bis 21

n = 3 bis 20

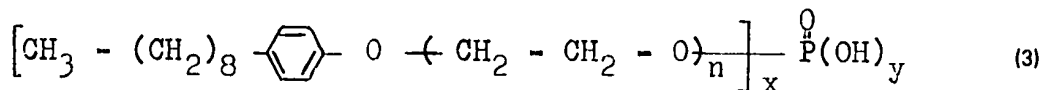
R₂ = R₁ oder H

Typ II

R₁ = verzweigter oder unverzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 22 KohlenstoffatomenR₂ = R₁ 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



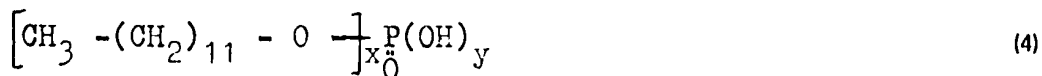
mit

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 γ -Fe₂O₃-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 ($m_{1,0}$), des Rechteckfaktors (I^{RS}/I^{QS}), des Ausrichtungskoeffizienten ($I^{RS} \text{ längs}/I^{RS} \text{ quer}$), der Haftung (F_H) und verringertem Pegelabfall (Δp_{100}) 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
γ -Fe ₂ O ₃	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 Rührwerkugelmühle über einen Zeitraum von 3,5 Stunden bei einem Durchsatz von 1,5l/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-Hydroxybenzen	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 mm aufgeschnitten.

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

Vergleichsbeispiel 3

Auf gleiche Weise wie im Ausführungsbeispiel, wobei jedoch die 50 Gewichtsteile Dispergierhilfsmittel (Phosphorsäureester) nach Formel (3) und (4) durch 50 Gewichtsteile eines Tensidgemisches nach dem WP 250 602, bestehend aus einem Phosphorsäureester, z. B. nach Formel $C_nH_{2n} + 1 \left[CH_2-CH_2-O \right]_n P(OH)_2$ mit $n = 10 - 18$ und einer Phosphonsäure,

z. B. 2-Phenylethylenphosphonsäure, ersetzt wurden, ist ein Aufzeichnungsmaterial hergestellt worden.

Tabelle 1

	$m_{L,1} \cdot DL [dB]$	$m_{L,100} \cdot DL [dB] \Delta p_{100}$
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
Vergleichsbeispiel 3	0,3	0,6 Spitze 0,9 - 0,4

Tabelle 2

	$F_H [p]$	$i\phi RS$ längs/ $i\phi RS$ quer	$i\phi RS/i\phi S$
Vergleichsbeispiel 1	etwa 20	1,7	0,80
Vergleichsbeispiel 2	etwa 16	2,5	0,87
Ausführungsbeispiel	etwa 25	2,7	0,89
Vergleichsbeispiel 3	etwa 20	2,2	0,84