



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 271 390 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 / 314 374 7

(22) 04.04.88

(44) 30.08.89

(71) VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, PSF 163, Dessau, 4500, DD

(72) Böhme, Anita, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schwuchow, Rainer, Dipl.-Phys.; Schefter, Wilfried, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Schulz, Karin, Dipl.-Chem., DD

(54) Magnetischer Aufzeichnungsträger

(55) magnetischer Aufzeichnungsträger, Magnetschicht, Bindemittelgemisch, thermoplastisches amorphes Polyurethan, dynamische Glasübergangstemperatur

(57) Es wird ein magnetischer Aufzeichnungsträger, bestehend aus einem nichtmagnetischen Trägermaterial und einer darauf befindlichen magnetisch aktiven Schicht, die im wesentlichen aus einem ferromagnetischen Pigment und einem polymeren Bindemittelsystem besteht, derart geschaffen, daß das Bindemittelsystem zusammengesetzt ist aus: A: 100–70 Gew.-% eines in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel löslichen, thermoplastischen, amorphen, praktisch hydroxylgruppenfreien Polyurethans mit einer dynamischen Glasübergangstemperatur von 35–45°C und B: 0–30 Gew.-% eines in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel löslichen, thermoplastischen, amorphen praktisch hydroxylgruppenfreien Polyurethans mit einer dynamischen Glasübergangstemperatur von 80–95°C.

Patentansprüche:

1. Magnetischer Aufzeichnungsträger, bestehend aus einem nichtmagnetischen Trägermaterial und einer darauf befindlichen magnetisch aktiven Schicht, die im wesentlichen aus einem ferromagnetischen Pigment und einem polymeren Bindemittelsystem besteht, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Bindemittelsystem aus
 - A 100–70 Gew.-% eines in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel löslichen, thermoplastischen, amorphen, praktisch hydroxylgruppenfreien Polyurethans mit einer dynamischen Glasübergangstemperatur von 35–45°C und
 - B 0–30 Gew.-% eines in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel löslichen, thermoplastischen, amorphen, praktisch hydroxylgruppenfreien Polyurethans mit einer dynamischen Glasübergangstemperatur von 80–95°C besteht.
2. Magnetischer Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das lösliche, thermoplastische, amorphe Polyurethan A gemäß Anspruch 1 ein Polyesterpolyurethan ist, welches hergestellt wird aus einem endständigen Hydroxylgruppen aufweisenden aliphatischen Polyester, einem aromatischen Diisocyanat und einem verzweigt-kettigen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diol mit 4–8 C-Atomen und daß das lösliche, thermoplastische, amorphe Polyurethan B gemäß Anspruch 1 ein Polyesterpolyurethan ist, welches hergestellt wird aus einem endständigen Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester, einem aromatischen Diisocyanat und einem verzweigt-kettigen, α - ω aliphatischen Diol mit 3–8 C-Atomen.

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 einem nichtmagnetischen Trägermaterial, einer darauf befindlichen, magnetisierbaren Schicht, in der feinst verteilte magnetische Pigmente in speziellen, auf Polyurethanthermoplasten basierenden, polymeren Bindemittelgemischen vorliegen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Magnetische Aufzeichnungsschichten, welche extremen mechanischen, thermischen und klimatischen Belastungen ausgesetzt sind, werden bekannterweise aus Dispersionen feinst verteilter Magnetpigmente auf der Basis von Polyurethanen als polymerem Bindemittel hergestellt.

Bevorzugte Bindemittel führen zu Aufzeichnungsschichten, die sich durch hohe Flexibilität und Elastizität, eine gute thermische und klimatische Beständigkeit sowie eine gute Abriebfestigkeit und eine hohe Oberflächenhärte auszeichnen. Bekannt ist die Verwendung von elastomeren Polyurethanen als Bindemittel für Magnetschichten.

Entsprechende Systeme werden z. B. in DE OS 1106959, US PS 2899411, DD PS 23415, DE OS 2753694 beschrieben.

Diese Polyurethane haben sich jedoch als alleiniges Bindemittel für Magnetschichten nicht einführen können, da sie zu Magnetschichten führen, die die an sie üblicherweise gestellten Anforderungen nur in ganz speziellen Anwendungsfällen hinreichend erfüllen.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Abmischung von Polyurethanen mit höhermolekularen Epoxidharzen bzw. Phenoxyharzen (DE OS 1269661).

Andere vorgeschlagene Bindemittelkombinationen sind z. B. Modifizierungen von Polyurethanen mit Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymerisaten entsprechend DE OS 2037605 oder mit Polycarbonaten nach DE OS 2114611 sowie mit Polyvinylformal bzw. Vinylchlorid-Copolymerisaten entsprechend DE OS 3341698. In den letztgenannten Bindemittelsystemen nimmt das Polyurethan die Funktion der weichen Bindemittel-Komponente ein. In der DE OS 2352983 sind darüber hinaus zahlreiche Versuche unternommen worden, Polyurethan-Bindemittelsysteme zu entwickeln, in denen vorteilhaft als zweite, harte Komponente ebenfalls Polyurethane zum Einsatz kommen.

Diese Varianten sind jedoch an den Einsatz kostengünstiger Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran oder Methyläthylketon, gebunden.

In der Regel weisen die Polyurethane, sofern sie in Lösungsmittelgemischen auf der Basis von 1,2-Dichlorethan löslich sind, eine so hohe Viskosität auf, daß günstige Verarbeitungsviskositäten der Dispersionen nur durch den Zusatz unverträglich hoher Lösungsmittelmengen eingestellt werden können.

Daraus erwachsen erhebliche Nachteile, die sich in der Ökonomie des Verfahrens und der Qualität des Fertigungsproduktes niederschlagen.

Der erhöhte Aufwand an Lösungsmittel bedingt verlängerte Lösungszeiten zur Herstellung der Bindemittellösung, erhöhte Trocknungsenergie sowie enorme Kapazitäten zur Lösungsmittelgewinnung. Darüber hinaus wird der Schichtbildungsprozeß negativ beeinflusst, woraus ungenügende speichertechnische und mechanische Eigenschaften der Magnetschicht resultieren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, für magnetische Aufzeichnungsträger, die ein fein verteiltes, feinteiliges magnetisches Pigment mit einem hohen Pigmentfüllungsgrad in der magnetisch aktiven Schicht enthalten, Polyurethan-Bindemittelkombinationen zu finden, die gegenüber bekannten ähnlichen magnetischen Aufzeichnungsmaterialien mindestens eine gleichwertige Abriebbeständigkeit, sehr gute mechanische und thermische Beständigkeit der magnetisch aktiven Schicht im Dauerbetrieb sowie eine gute Kalandrierbarkeit zur Erlangung optimaler elektroakustischer Daten aufweisen und die weiterhin in kostengünstigen, technologisch leicht verarbeitbaren Lösungsmitteln, wie Gemischen aus 1,2-Dichlorethan und Cyclohexanon, löslich sind und dabei ein verarbeitungstechnisch günstiges Verhältnis zwischen der Viskosität und dem Feststoffgehalt von Suspensionen gewährleisten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für magnetische Aufzeichnungsträger eine Polyurethan-Bindemittelkombination zu finden, die gegenüber bekannten ähnlichen Systemen mindestens eine gleichwertige Abriebbeständigkeit und darüber hinaus sehr gute mechanische, thermische und elektroakustische Eigenschaften der magnetisch aktiven Schicht aufweist sowie in kostengünstigen, technologisch leicht verarbeitbaren Lösungsmitteln rückstandsfrei löslich ist und dabei ein günstiges Verhältnis zwischen der Viskosität und dem Feststoffgehalt von Suspensionen gewährleistet.

Es wurde gefunden, daß ein magnetisches Aufzeichnungsmaterial, basierend auf einem nichtmagnetischen Trägermaterial mit einer darauf aufgetragenen magnetischen Schicht, welche im wesentlichen aus einer fein dispergiertes, feinteiliges magnetisches Pigment enthaltenden Bindemittelkombination auf Polyurethanbasis besteht, solche verbesserten Eigenschaften aufweist, wenn die Bindemittelkombination erfindungsgemäß aus 100–70 Gew.-% eines in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel löslichen, thermoplastischen, amorphen, praktisch hydroxylgruppenfreien Polyurethans mit einer dynamischen Glasübergangstemperatur von 35–45°C und 0–30 Gew.-% eines in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel löslichen, thermoplastischen, amorphen, praktisch hydroxylgruppenfreien Polyurethans mit einer dynamischen Glasübergangstemperatur von 80–95°C besteht.

Nach der überraschenden Lehre der vorliegenden Erfindung ergeben sich somit vorteilhafte Bindemittelleigenschaften, wenn die Kombination aus zwei Polyurethanen, einem thermoplastischen, amorphen Polyesterpolyurethan mit einer Reißspannung von 20–50 MPa, einer Reißdehnung von 350–600%, einem komplexen dynamischen E-Modul bei Raumtemperatur von $0,4 \cdot 10^2$ bis $10 \cdot 10^2$ MPa sowie einer Vickershärte von 1,9–3,5 MPa als weiche Komponente und einem thermoplastischen, amorphen Polyesterpolyurethan mit einer Reißspannung von 40–65 MPa, einer Reißdehnung von 3–100%, einem komplexen dynamischen E-Modul bei Raumtemperatur von $15 \cdot 10^2$ – $25 \cdot 10^2$ MPa sowie einer Vickershärte von 90–100 MPa als harte Komponente besteht. Die Messung des komplexen dynamischen E-Moduls sowie der dynamischen Glasübergangstemperatur erfolgten mit dem Viskoelastometer Rheovibron DDV II C der Fa. Toyo Baldwin bei einer Belastungsfrequenz von 110 Hz.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittelkomponenten werden in an sich bekannter Weise nach dem Schmelzkondensationsverfahren hergestellt.

Zur Herstellung des löslichen thermoplastischen, amorphen Polyesterpolyurethans A gemäß Anspruch 1 werden aliphatische Polyester, welche endständige Hydroxylgruppen aufweisen, mit aromatischen Diisocyanaten und einem verzweigt-kettigen α - ω aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diol mit 4–8 C-Atomen umgesetzt. Ein beispielsweise geeignetes weiches thermoplastisches, amorphes Polyesterpolyurethan hatte folgende Eigenschaften:

Reißspannung: 36,8 MPa
Reißdehnung: 420 %
Mikrohärte nach Vickers: 2,1 MPa
komplexer dynamischer E-Modul: $5,0 \cdot 10^2$ MPa

Die Viskosität einer 15 gew.-%igen Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus 84 Gew.-Teilen 1,2-Dichlorethan und 16 Gew.-Teilen 1,2-Dichlorethan und 16 Gew.-Teilen Cyclohexanon beträgt 421 mPa · s.

Zur Herstellung des löslichen, thermoplastischen, amorphen Polyesterpolyurethans B gemäß Anspruch 1 werden aliphatische Polyester, welche endständige Hydroxylgruppen aufweisen, mit aromatischen Diisocyanaten und einem verzweigt-kettigen α - ω aliphatischen Diol mit 3–8 C-Atomen umgesetzt.

Ein beispielsweise geeignetes hartes thermoplastisches, amorphes Polyesterpolyurethan hatte folgende Eigenschaften:

Reißspannung: 40,0 MPa
Reißdehnung: 100 %
Mikrohärte nach Vickers: 96 MPa
komplexer dynamischer E-Modul: $22,4 \cdot 10^2$ MPa

Die Viskosität einer 15 gew.-%igen Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus 84 Gew.-Teilen 1,2-Dichlorethan und 16 Gew.-Teilen Cyclohexanon beträgt 1900 mPa · s.

Das Mischen der Polyesterpolyurethane erfolgt gewöhnlich während der Herstellung der magnetischen Dispersion. Die nachfolgende Verarbeitung der erfindungsgemäßen Polyesterpolyurethankombination erfolgt in gelöster Form unter Verwendung von ferro- oder ferrimagnetischen Pigmenten und geeigneten Zusatzstoffen zu magnetischen Aufzeichnungsträgern in bekannter Weise. Geeignete magnetische Pigmente sind nadelförmiges γ - Fe_2O_3 , Co-dotierte Eisenoxide, Chromdioxide, Bariumferrite, Eisenpulver oder Eisenlegierungspulver. Die Teilchengröße beträgt 0,1–1 μm . Nach dem Verdünnen der Polyurethanlösung setzt man Dispergierhilfsmittel, Gleitmittel und Antistatika zu, gibt der Lösung unter Rühren das magnetische Pigment zu und dispergiert die Mischung in geeigneten Dispergieraggregaten bis zur gewünschten

Pigmentfeinheit. Es ist ein weiteres Kennzeichnen der Erfindung, daß man der Dispersion zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften 5–25 Gew.-% eines Polyisocyanats, wie Polymethylenphenylenpolyisocyanat oder das Reaktionsprodukt von Toluylendiisocyanat mit Trimethylolpropan zusetzt. Anschließend wird die magnetische Dispersion filtriert und mittels eines geeigneten Antragsverfahrens auf ein nichtmagnetisierbares Trägermaterial aufgetragen. Geeignete Trägermaterialien sind u. a. Folien aus Polyethylenterephthalat, Polyimid, Polyvinylchlorid oder Cellulosetriacetat, die Dicke der Folien beträgt 6–75 µm. Nach dem Auftragen der magnetischen Dispersion auf das nichtmagnetisierbare Trägermaterial kann mittels eines Magnetfeldes das Pigment in eine Vorzugsrichtung gebracht, die magnetisch aktive Schicht anschließend bei Temperaturen von 303 bis 373 K getrocknet und durch eine Druck-Hitze-Behandlung zwischen geheizten und polierten Stahlwalzen verdichtet und geglättet werden.

Danach werden die beschichteten Folien durch Schneiden oder Stanzen in die gewünschte Anwendungsform gebracht. Die erfindungsgemäß beschriebene Bindemittelkombination zeichnet sich gegenüber bekannten Schichtzusammensetzungen durch die Löslichkeit in kostengünstig technologisch verarbeitbaren Lösungsmittelgemischen auf der Basis von 1,2-Dichlorethan und Cyclohexanon bei gleicher mechanischer Beständigkeit und speichertechnischen Eigenschaften sowie verbesserter Klimastabilität aus.

Hervorzuheben ist die ausgezeichnete Einsetzbarkeit des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems für Audiobänder, die im Schnellkopierprozeß verarbeitet werden.

Die in den nachstehend aufgeführten Beispielen genannten Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Ausführungsbeispiel 1

Eine Mischung aus

- 100 Teilen stäbchenförmiges γ -Fe₂O₃
- 2,5 Teilchen eines sauren Alkylarylethoxyphosphates
- 1,05 Teilen eines Leitfähigkeitsrußes
- 0,95 Teilen eines Methylphenylpolysiloxans
- 12,86 Teilen eines erfindungsgemäßen weichen thermoplastischen Polyurethans
- 2,27 Teilen eines erfindungsgemäßen harten thermoplastischen Polyurethans
- 213 Teilen 1,2-Dichlorethan
- 41 Teilen Cyclohexanon

wird in einer Rührwerkskugelmühle dispergiert und anschließend filtriert. Zu 100 Teilen der Mischung werden 1,4 Teile einer 67 gew.-%igen Lösung eines Reaktionsproduktes aus Toluylendiisocyanat und Trimethylolpropan gegeben.

Nach Homogenisierung wird die Dispersion auf eine 11 µm Polyethylenterephthalat-Folie aufgetragen. Nach dem Trocknen und Kalandrieren besitzt die magnetisch aktive Schicht eine Dicke von 5 µm. Das Material wird auf eine Breite von 3,81 mm geschnitten.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird wie im Ausführungsbeispiel 1 verfahren; als harte Polyurethankomponente wird eine entsprechende Menge eines handelsüblichen elastomeren Polyurethans, als weiche Polyurethankomponente eine entsprechende Menge eines handelsüblichen ebenfalls elastomeren Polyurethans eingesetzt.

Die Produkte sind unlöslich in einem Lösungsmittelgemisch entsprechend Ausführungsbeispiel 1. Deshalb wird das 1,2-Dichlorethan durch eine entsprechende Menge Tetrahydrofuran ersetzt. Polyisocyanat wird nicht zugesetzt.

Die Ergebnisse der Prüfung der nach Ausführungsbeispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Bänder sind nachfolgend wiedergegeben. Die speichertechnischen Eigenschaften wurden bei einer Bandgeschwindigkeit von 4,75 cm/s gegen das IEC I-Vergleichsband BASF R 723 DG gemessen. Die Schnellkopierfähigkeit wird an Hand der Verzerrungen von bei 64facher Kopiergeschwindigkeit auf handelsüblichen Kopiergeräten aufgezeichneten Rechteckimpulsen bewertet. Zur Bewertung der Abriebfestigkeit wird die Pegeländerung eines 10-kHz-Signals vor und nach 100 Echtdurchläufen auf einem Kassettentonbandgerät gemessen. Zulässig ist eine Pegeländerung von $\pm 1,5$ dB.

Das Verkleben wird bewertet, indem ein 1 m langes Bandstück unter einer Belastung von 50 g auf einem Glasstab von 10 mm Durchmesser aufgewickelt wird. Das Ende wird mit Klebeband befestigt. Anschließend erfolgt eine 9stündige Lagerung bei 70°C und 95–97 % relativer Feuchte.

Der Test gilt als bestanden, wenn sich das Untersuchungsmaterial nach dem Lösen des Klebebandes abwickeln läßt, ohne daß Schichtablösungen auftreten.

Testergebnisse der Versuchsmaterialien

	Ausführungs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1
— Viskosität der Dispersion bei $D = 48,6 \text{ s}^{-1}$ (mPa · s)	670	920
— Koerzitivkraft (KA/m)	34,0	33,2
— remanenter Fluß (mT)	85,1	82,7
— Rechteckigkeit	0,89	0,88
— MOL (D_0) (dB)	+4,5	+4,1
— SOL ($D_{10\text{max}}$) (dB)	-7,1	-7,7
— Bias/Noise (D_{BR}) (dB)	56	55
— Schnellkopiertest	bestanden	bestanden
— Abriebfestigkeit ohne Klimabelastung (dB)	-0,3	-0,5
— Abriebfestigkeit nach Klimalagerung (dB) 14 d, 35 °C, 92 % rel. Feuchte	-0,4	-0,8
— Verkleben	bestanden	Schichtablösungen

Die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen zeigen, daß das erfindungsgemäße Bandmaterial in seinen anwendungstechnischen Eigenschaften mindestens denen entspricht, die auf Basis elastomerer Polyurethane hergestellt wurden. Vorteilhaft ist die Möglichkeit der Anwendung von 1,2-Dichlorethan als Hauptlösungsmittel. Eine weitere Verbesserung besteht in der geringen Neigung der Bandlagen zum Verkleben bei extremer Klimabelastung.