(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C08F 214/06
C08L 27/06
G11B 5/702

(45) 공고일자 1992년04월13일
(11) 공고번호 특1992-0003082

(21) 출원번호	특1986-0008595	(65) 공개번호	특1987-0004065
(22) 출원일자	1986년10월14일	(43) 공개일자	1987년05월07일
(30) 우선권주장	787,121 1985년10월15일 미국(US)		
(71) 출원인 유니언 카바이드 코퍼레이션 티모시 엔. 비숍
미합중국 코넥티컷 06817 댄버리 올드 리쥐버리 로드

(72) 발명자 찰스 닐 메리암
미합중국 뉴저지 08836 마틴즈빌 힐크레스트 로드 32
찰스 버나드 말론
미합중국 뉴저지 08502 벨 미드 쉘부른 플레이스 290
제임스 리차드 하베이
미합중국 뉴저지 08807 브리지워터 스텔라 드라이브 53
로버트 노만 존슨
미합중국 뉴저지 07920 바스킹 리쥐 박스 260 에이 프롤린 드라이브

(74) 대리인 이병호

심사관 : 황여현 (책자공보 제2738호)

(54) 비닐 클로라이드 수지 및 이를 함유하는 자기 기록 매질

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

비닐 클로라이드 수지 및 이를 함유하는 자기 기록 매질

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규한 비닐 클로라이드 수지 및, 더욱 특히 매질의 분산성 및 자성 특성을 증강시키기 위해 자기 기록(磁氣記錄) 매질과 같은 조성물에 사용하기 위한 신규한 수지에 관한 것이다.

수년동안, 자기 기록은 수많은 산업 일선에 사용되어 왔다. 자기 테이프는 오디오, 비디오, 컴퓨터, 기계 및 기타 기록장치에 사용된다. 자기 기록 매질은 여러 가지 형태, 예를들어, 자기 카드 및 디스크, 릴(reels), 비디오 테이프, 고성능 오디오 테이프, 컴퓨터 테이프, 플로피 디스크(floppy disk)등으로 사용한다.

자기 기록 매질은 여러 가지의 상이한 형태로 존재하나, 모든 형태가 플라스틱, 종이 또는 금속 기재(基材) 상에 피복된, 종종 "안료(pigment)"로서도 불리워지는 자기 입자층으로 구성되어 있다. 기록할 정보는 기록 헤드에 의해 자화(磁化)된 일련의 작은 영역으로서 기재에 적용된 자기 안료에 저장된다. 자기 안료의 피복물 층은 자기 안료 입자 사이에 접착 매트릭스를 제공하고 이들 입자를 기재에 부착시키는 결합체 시스템을 포함한다.

자기 피복물은, 예를들면, 그러뷰어 롤 도포기(gravure roll coater)와 같은 피복 장치에 의해 기재에 적용한 다음, 피복된 기재를 건조되지 않은 층상에서 안료 입자의 배향을 수행하는 자기 배향 단계로 곧 도입시킨다. 이 단계에서는, 통상적으로 침상 결정인 안료 입자의 장축을 자화 방향과 일치하도록 한다.

우수한 기록 성능을 달성하기 위해, 자기 피복물은 다양한 특성을 소유해야 한다. 안료 입자, 바람직하게는 비교적 균일한 입자 크기의 안료 입자를 가능한한 고비율의 피복물 층으로 형성시켜야 한다. 또한, 보통 광택도로 평가되는, 피복물내에서 안료 입자의 분산도는 가능한한 높아야 한다. 또한, 고도로 분산된 안료 입자는 상술한 바와같이 적절하게 배향될 수 있어야 한다(배향도는 종종 "직각도"로서 측정된다).

또한, 자기 피복물 또는 필름의 접착성 및 내마모성이 높아야 한다. 자기 표면의 마찰계수는 헤드 물질에 대해서는 낮아야 하는 반면, 피치 롤러(pitch rollers) 및 캡스탄 롤러(capstan rollers)와 같은 구

동(driving) 매질에 대해서는 적절한 값을 가져야 한다.

이들 및 기타 여러 가지 기준을 만족시키기 위해서는, 기본적으로 역 또는 반대 특성의 정교한 균형이 요구됨이 입증되었다. 수년에 걸쳐 상당한 노력이 자기 기록 매질의 여러 가지 특성을 증진시키려는데 소요되었다.

성능 기준을 만족시키기 위해, 결합체 시스템은 적당한 모듈러스를 소유해야 하는 한편, 만족스러운 장력 및 레질리언스(resilience)를 가져야 한다. 통상적으로, 결합체의 시스템중에 하나 이상의 물질을 사용하여 이들 기준을 만족시키는 것이 보다 바람직한 것으로 밝혀졌다. 전형적으로, 가교결합 또는 경화될 수 있는 비교적 고분자량의 중합체가 목적하는 탄성율을 제공하기 위해 사용된다. 또한, 여러 가지 탄성체를 혼입시켜 목적하는 레질리언스, 인성 및 내구성을 달성한다.

종래의 결합제 시스템은 니트릴 고무, 폴리에스테르, 알키드 수지 및 폴리에스테르 폴리우레탄 등의 Tg(즉, 유리 전이 온도)가 낮은 탄성체 중합체와 배합한, Tg가 높은 각종 경화 중합체 또는 수지, 예를들면, 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에스테르 아미드, 폴리하이드록시에테르, 및 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 비닐 알코올, 비닐 부티랄 및 영화비닐리덴과 같은 단량체로부터의 공중합체를 포함한다. Tg가 높은 탄성체는 고성능 적용물을 위해 선택한 물질을 나타낸다. 이러한 수지는 우수한 인성 및 내마모성을 갖는다. 전형적으로, 경화 중합체는 하이드록실 관능기를 함유하는데, 이는 모듈러스 내구성 및 내마모성을 증가시키기 위한 가교결합이 다관능성 이소시아네이트의 사용에 의해 달성될 수 있기 때문이다.

많은 결합제 시스템내에 배향될 안료 입자의 분산도 및 능력은 분산 보조제의 부재하에서는 부적합한 것으로 사료된다. 아주 다양한 기술들이 이들 특성을 개선하기 위해 제안되었다. 따라서, 많은 계면활성제가 이 목적을 위해 사용되었다. 이들은 고급 지방족 아민, 고급 지방산, 폴리옥시에틸렌 포스페이트 알킬 에테르와 같은 고급 알코올의 인산 에스테르, 고급 지방산 및 소르비톨의 에스테르, 나트륨 알킬벤젠 설포네이트, 베타인-형의 비이온성 계면활성제 등이다.

이와같은 계면활성제를 사용하여 수득한 자기 피복물은 일반적으로 자기 분말의 균일한분산 뿐만아니라 침상 입자 형태인 분말 또는 안료의 우수한 배향을 나타낸다. 한편, 이러한 제제의 사용은 내마모성에 악영향을 주거나 또는 사용도중 질적인 문제를 일으키기도 한다. 이러한 문제점들은 종종 이러한 계면활성제의 자기 피복물 표면으로의 표면 이동 또는 불루밍(bloomin), 또는 자기 피복물중의 경화 수지 또는 기타 성분의 불필요한 가소화에 기인한다.

표면 이동 문제를 제거하기 위한 한가지 방법이 영국 특허 제2,097,415A호에 의해 제시되었다. 상기 특허에서는 하나 이상의 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 인산 에스테르를 가교결합성 또는 중합성 수지 결합제와 함께 사용하는 방법을 제안하고 있다. 바람직하게는, 인산 에스테르는 2개 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물의 인산 에스테르를 이소시아네이트 그룹과 반응성인 관능성 그룹을 갖는 아크릴 또는 메타크릴 화합물 및 또한 폴리이소시아네이트 화합물과 반응시킴으로써 수득한 생성물이다. 기술한 인산 에스테르에는 2가지 주요 형태가 포함된다:(1)장쇄 알킬에테르 또는 폴리 에스테르, 이소시아네이트 그룹과 반응성인 관능성 그룹을 갖는 아크릴 또는 메타크릴 화합물, 및 폴리이소시아네이트 화합물과 (2)하이드록시알킬 아크릴레이트의 인산 에스테르의 반응 생성물, 기술된 기타 결합체 세스템은 설페이트, 설포네이트, 포스포네이트 등과 같은 여러 가지 친수성 그룹을 함유하는 화합물을 사용한다.

일본국 특허원 제116,474호는 폴리우레탄 및 임의로 설포네이트 그룹을 함유하는 폴리에스테르, 및 설포네이트, 설페이트, 카복실레이트 또는 포스포네이트 그룹을 함유하는 비닐 클로라이드 중합체의 자기층 결합체 조성물을 기술하고 있다. 이 결합제는 자기 분말에 대해 우수한 분산 기능을 갖고 기록 매질은 매우 우수한 내구성 및 우수한 표면 광택도을 갖는 것으로 기술되어 있다.

일본국 특허 제 J 57092421-A(8229)호는 (1)-SO_3M, -OSO_3H, -COOM, -P(O)(OM′)$_2$ -NH_2, -NHR, NR_1R_2, +$NR_1R_2R_3$(여기에서, M은 H,Li,Na 또는 K이고:M′ 은 H,Li,Na,K 또는 탄화수소 그룹이며:R 그룹은 탄화수소 그룹일 수 있다)과 같은 친수성 그룹 하나 이상 및 (2)아크릴형 이중 결합 두 개 이상을 갖는 폴리에스테르 우레탄을 포함하는 자기 기록 매질을 기술하고 있다.

일본국 특허 제 J 57092422-A(8299)호는 (1) -OSO_3H, -COOM, -P(O)(PM′)$_2$ (여기에서, M은 H,Li,Na 또는 K이고:M′ 은 H, Li,Na,K 또는 탄화수소 그룹일 수 있다)로부터 선택된 친수성 그룹 하나 이상을 갖고 (2)친수성 그룹당 분자량이 200 내지 5,000인 폴리우레탄 또는 폴리에스테르 수지를 함유하는 자기층을 기술하고 있다.

국제 공개 번호 제 WO 8400240-A호는 폴리비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-비닐 알콜올 및 -SO_3 M, -



OSO_3 M', -COOM 또는 (OM$_1$)(여기에서, M은 H,Li,Na 또는 K이고 : M_1 및 M_2 는 Li, Na, K 또는 알킬그룹, 바람직하게는 탄소수 23 이하의 알킬 그룹이다)과 같은 극성 그룹을 함유하는 폴리우레탄 수지를 함유하는 자기 기록 매질을 기술하고 있다.

일본국 특허 제 J 55117734-A(8043)호는 알킬렌 글리콜 아크릴레이트 또는 알킬렌 글리콜 메타크릴레이트의 인산 에스테르와 공중합성 단량체의 공중합체를 함유하는 자기 기록 매질용 결합체를 기술하고 있다.

강자성(强磁性)물질에 대한 습윤성이 매우 우수하여 걸합체중의 분산성이 증진되는 것으로 기술되어 있

다.

블루밍은 고급 지방족산, 금속성 비누 등을 사용하지 않았기 때문에 발생하지 않는 것으로 기술되어 있다.

자기 피복 매질에 사용되는 결합체 중합체는 시판되고 있는 부분적으로 가수분해된(즉, 부분적으로 비누화된) 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체 및 삼원공중합체이다. 불행하게도, 이러한 결합체 중합체를 사용한 피복물의 분산성 및 배향성은 통상적으로 목적하는 것보다 낫다. 광범위한 분산 보조제를 사용함으로써 이들 특성을 증진시키려는 많은 노력이 수행되어 있다.

하야마(Hayama) 등의 미합중국 특허 제4,420,537호는 시판되고 있는 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-비닐 알코올 공중합체 및 인산 에스테르형 음이온성 계면활성제(예: " GAFACVRE610 ")를 포함하는 자기 기록 매질을 기술하고 있다. 계면 활성제의 함량이 피복물의 5중량%이상인 경우에는, 계면 활성제가 자기층으로부터 블루밍됨을 주지한다.

휴이먼스(Huisman)의 미합중국 특허 제4,153,754호는 선행 기술분야는 분산제의 난점을 기술하고 있다.

레시틴과 같은 저분자량 제제는 분산시킬 입자를 완전히 피복하기 위해 과량이 필요하다는 단점을 갖는다.

예를들면, 네덜란드 왕국 특허원 제65.11015호에 기술된 고분자량 분산제는 이들의 불량한 습윤성으로 인하여 입자의 응집물이 또한 분산제로 피복되는 단점을 갖는다. 이러한 응집물을 개개의 입자로 분해시키는 것은 용이하지 않거나 또는 많은 에너지를 사용해서만 가능하다. 휴이스먼은 결합체와 함께 분산제로서 N-아실사코신 유도체를 사용할 것을 권유하고 있다. 실시예는 시판되는 비닐 클로라이드-비닐- 아세테이트-비닐 알코올 삼원 공중합체와 함께 이러한 분산제의 용도를 예시하고 있다.

호리고메(Horigome)등의 미합중국 특허 제4,291,100호는 폴린옥시에틸렌소르비탄 고급 지방산 에스테르 계면활성제를 사용한 자기 기록 매질을 기술하고 있다. 실시예는 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체 및 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-비닐 알코올 삼원공중합체와 이러한 계면활성제의 용도를 포함한다.

오타(Ota)등의 미합중국 특허 제4,305,995호는 소르비탄 모노-, 디- 및 트리-고급 지방산 에스테르 계면활성제의 혼합물을 포함하는 자기 기록 매질을 기술하고 있다. 실시예는 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체와 함께 이러한 계면활성제의 용도를 기술하고 있다.

가와스미(Kawasumi)등의 미합중국 특허 제4,330,600호는 자성 입자의 분산성을 증진시킴으로써 포화 자속 밀도 및 직각도 비율을 개선시킨 자기 기록 매질을 기술하고 있다. 이와같은 개선은 유기 용매중에서 용이하게 가수분해되는 그룹하나 이상 및 가수분해하기가 어려운 친올레오성(oleophilic) 그룹 하나 이상을 갖는 티타늄 알코올레이트 화합물로 자성 입자를 처리함으로써 달성한다. 실시예는 시판되는 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체 결합체와 함께 이러한 티타늄 알코올레이트의 용도를 기술하고 있다.

요다(Yoda)등의 미합중국 특허 제4,400,435호는 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체가 결합체로 사용되나, 이러한 공중합체는 관능성 그룹을 함유하지 않으며, 따라서 자기층중의 자기 분말의 분산성을 증진시키기가 용이함을 지적하고 있다. 또한, 열경화 반응 수행이 용이하지 않음을 언급하고 있다. 대신 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-비닐 알코올 공중합체의 사용이 제안되었고; 하이드록실 그룹이 존재하기 때문에 자기 분말의 분산성이 증진되고 열경화 반응이 수행될 수 있다. 그러나, 비닐 알콜올 성분 때문에, 공중합체의 유리 전이 온도가 높아져 캘린더링(calendering) 공정에 의한 계면성의 개선이 어려워지는 단점이 있다. 개선된 배향 및 최대 잔류 속 밀도를 갖는 자기 기록 매질은 말렌산 성분의 함량이 1.5%이상인 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-말레산 공중합체를 사용함으로써 수득된다.

또한, 자기 기록 매질에 사용되는 많은 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 수지는 시판되고 있다. 예를들면, 이러한 수지에는 비닐 알코올 부분을 가수분해시켜 수득한 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-비닐 알코올-말레산 중합체가 포함된다.

제 J 56077930-A(8133)호는 비닐 클로라이드 70 내지 95중량% 및 하이드록시에틸아크릴레이트 또는 하이드록시에틸 메타크릴레이트 1 내지 25중량% 및(메트)아크릴산 0 내지 10중량%의 공중합체를 함유하는 결합제와 결합된 강자성 분말로 이루어진 자기 래커(lacquer)로 기질을 도포한 자기 매질을 기술하고 있다. 직각도 비율 및 괴상 잔류 자속 밀도가 증진된다고 기술되어 있다. 폴리이소시아네이트(경화제)를 가할 경우, 내마모성이 또한 증진된다.

쿠보타(Kubota)등의 미합중국 특허 제4,415,630호는 방사선에 의해 가교결합될 수 있는 방사선-민감성의 개질된 수지를 기술하고 있다. 한 실례로서, 방사선 감도를 효과적으로 개질시킬 수 있는 열가소성 수지에는 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-비닐 알콜올 공중합체, 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-말레산 공중합체 및 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-말단-OH-측쇄 알킬 라디칼 공중합체와 같은 비닐 클로라이드-기본 공중합체가 포함된다. 분자내에 하나 이상의 하이드록실 그룹을 함유하는 이러한 열가소성 수지를 폴리이소시아네이트 화합물과 반응시킨 다음, 이소시아네트 그룹과 반응하고 또한 조사함에 따라 이소시아네이트 그룹 한 분자 이상에 대해 상기의 폴리이소시아네이트 화합물 한 분자의 비율로 경화되는 불포화 이중 결합을 함유하는 단량체와 반응시킬 수 있다. 다른 실례는 분자내에 에폭시 그룹 하나 이상을 함유하는 화합물과 에폭시 그룹에 반응성인 그룹을 함유하고 또한 방사-경화성의 불포화 이중결합을 함유하는 단량체의 반응 생성물이다. 특히, 글리시딜 알코올과의 라디칼 중합반응에 의해 수득한 에폭시-함유 열가소성 수지는 아크릴산과 반응시킨다. 카복실 및 에폭시 그룹을 개환 반응시켜 팬던트(pendant) 그룹으로서 아크릴 이중 결합을 함유하는 수지를 수득한다.

또한, 몬트고메리(Montgomery)의 미합중국 특허 제3,755,271호에는 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트 및 특정 아크릴 에스테르의 삼원공중합체가 기술되어 있다. 이들 삼원공중합체는 단독으로 또는 유용한

피복물을 제조하기 위해 다른 수지와의 예비 혼합물로서 사용될 수 있다. 몬트고메리의 미합중국 특허 제3,884,887호는 유사한 내용을 담고 있다.

또한, 독일 연방 공화국 제DLI 40-463호에는 여러 가지 물질을 위해, 특히 물에 대해 증진된 내후성을 제공하는 가교결합성 결합제가 기술되어 있다. 이 조성물은 아크릴레이트 에스테르, 비닐 클로라이드, 말레산 또는 반(half) 에스테르 및 다음중의 하나를 포함한다: (1)에폭시 함유 단량제, (2)하이드록시에틸아크릴레이트 또는 (3)메틸아크릴아미드의 유도체.

일본국 특허 공보 제 JA 7203734-R호에는 우수한 내후성 및 내약품성을 제공한다는 조성물이 기술되어 있다. 이 조성물은 단독으로 또는 스티렌 또는 비닐 클로라이드와 같은 올레핀성 불포화 단량체와 함께 아크릴산 또는 말레산 2내지 6중량%, 글리시딜 메타크릴레이트 및 하이드록시에틸 아크릴레이트 3 내지 15중량%, 및 아크릴레이트 에스테르 79 내지 95중량%를 함유한다.

공동 계류중인 특허원 제636,895호에는 자기 기록 매질과 같은 응용물에 사용하기에 적합한 증진된 분산성을 갖는 비닐 클로라이드 공중합체 또는 삼원공중합체의 인산화된 신규한 조성물이 기술되어 있다. 이러한 인산화된 조성물은 증진된 분산성을 제공하긴 하지만, 여전히 개선에 대한 여지를 남겨 놓고 있다. 더욱 특히, 인산화 반응은 목적하는 만큼 용이하지 못하다. 더욱이, 이러한 비닐 클로라이드 조성물은 열안정성이 본래 결핍되어 있으므로 반응 수행시 주의를 요한다.

또한, 비닐 클로라이드 조성물은 자기 기록 매질에서 결합체 수지로서 사용하기에 매우 바람직하긴 하지만, 열안정성이 증진된 조성물이 보다 바람직하다는 사실은 오래전부터 인식되어 왔다. 이것은 광범위한 조건이 부합해야 하기 때문에 명백하다. 따라서, 결합제 수지는 주의 조건하에서 저장시 안정해야 할 뿐만 아니라 분쇄, 건조 및 캘린더링 조작을 포함하는, 각종 제품의 성형시 다양한 공정 조작중 안정해야 한다. 마찬가지로, 생성물은 보관시 과도하게 분해되지 않아야 하고 조작시 상당한 내구성을 제공해야 한다.

생성물 성능 측면에서, 자기 기록 매질이 이의 예상 수명동안 적절하게 작동하도록 하기 위해 이러한 결합제 수지가 높은 안정성을 갖는 것이 바람직하다. 생산 및 사용의 엄밀을 통해 기재 필름상에 미립자 자기안료를 부착시키는 결합제의 일차적 기능은 이러한 수지의 분자량에 따라 결정적으로 좌우된다. 고온에의 반복 노출은 비닐 수지의 분자량을 감소시키며, 그 결과 조기의 기계적 파손을 초래할 수 있다. 안료의 분명한 플레이킹(flaking) 및 정보의 상실은 물론 대변동일 수 있다. 종종 분해는 저분자량 생성물질이 있는 그자체를 헤드가 불결한 표면으로 블루밍시키거나 또는 테이프를 가이드(guide)에 부착하게 한다.

비닐 클로라이드 수지에서 HC1이 방출되는데서 기인하는 시스템내의 기타 성분 파괴가 또 다른 파손 양태를 야기한다. 따라서, 이러한 매질중에 종종 사용되는 폴리에스테르 우레탄 탄성체 결합제 성분은 산-촉매화된 가수분해를 통해 그 자체를 분해할 수 있다. 분자량 손실 및 블루밍 종의 방출은 경화 중합체에서의 1차 분해와 동일한 문제를 유발시킬 수 있다. 극단적인 경우에는, 적은 양의 HC1이 장시간의 프레임(frame) 운용시 생성되어 헤드 표면을 부착시킬 수 있다.

따라서, 이 분야에서의 상당한 선행 노력에도 불구하고, 광범위한 용도 요구에 따른 바람직한 분산성 및 자성을 달성하고, 또한 열적 불안정성 문제로부터 비교적 해방될 수 있는 비닐 클로라이드 수지를 사용한 결합제 시스템에 대한 필요성이 상존하고 있다.

본 발명의 기본적인 목적은 자기 피복물과 같은 적용물에 사용하기 위해 목적하는 분산성 및 배향성을 부여하고 우수한 열안정성을 갖는 신규한 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 기본적으로 차입형(plug-in) 치환반응을 통해 제형중의 종래의 결합제를 대체할 수 있는 자기 기록 매질용의 신규한 결합체 시스템을 제공하는 것이다.

또다른 목적은 직접적이고 손쉬운 합성 방법을 이용하여 수득할 수 있는 신규한 조성물을 제공하는 것이다. 관련된 보다 특정한 목적은 1단계 또는 직접적인 중합반응을 통해 제조할 수 있는 결합제 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 사용중에 블루밍을 일으킬 수 있는 분산제의 사용 필요성을 최소화하거나 제거한 자기 기록 매질용 결합제 시스템을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 통상적으로 사용되는 자기 피복물 장치로 운용할 수 있는 자기 피복물을 제공하는데 있다.

본 발명의 상기 및 기타 목적은 이후 정리되는 내용으로부터 명백해질 것이다.

본 발명은 자기 기록 매질에서 목적하는 분산성 및 자성 뿐만 아니라 우수한 열안정성을 부여할 수 있는 미립자 물질용 결합제 시스템을 비닐 클로라이드의 공중합체, 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 알릴 알코올, 에폭시-함유 비닐 단량체, 및 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 또는 무수물, 이타콘산 및 푸마르산 또는 포스포리스 에스테르 잔기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 유기 카복실산 라디칼을 함유하는 단량체를 사용함으로써 수득할 수 있다는 발견에 근거를 두고 있다. 임의로, 결합제 시스템은 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르의 극소량을 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 결합제 수지의 여러 가지 구성 성분의 상대량은 목적하는 조성 특성을 제공하기 위해 조심스럽게 조절해야 한다. 따라서, 비닐 클로라이드의 상대량은 수지에 대한 Tg(즉, 유리 전이 온도)에 의해 측정한 바 처럼 목적하는 기계적 특성을 제공하도록 적절해야 한다. 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 알릴 알코올는 폴리이소시아네이트와의 용이한 경화성 및 탄성체 성분을 사용하는 경우, 이 성분과는 혼화성을 제공하기 위한 양으로 매질중에서 존재하여야 한다. 산 관능기(카복실산 또는 인산)는 목적하는 분산성을 제공하는 정도의 양으로 사용하며, 바람직하지 않은 유동학적 특성 또는 유사 현상이 초래될 수 있으므로 과량의 사용은 피한다. 에폭시-함유 잔기는 목적하는 열안정성을

제공하기 위해 필요한 양으로 존재해야 할 뿐만 아니라 인산화제를 사용하는 경우, 인산 관능기의 적절한 양을 결합시키기 위한 반응성 그룹을 제공하는데 필요한 양으로 존재하게 한다. 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르는 소량으로 사용하며, 통상적으로 비닐 클로라이드 중합체 제제에 혼입시켜 공정 관용도를 부여한다.

본 발명의 한 양태에 따라서, 카복실 그룹을 함유하는 단량제를 사용하며 산 관능기를 제공할 경우, 결합제 수지는 1단계, 또는 직접적인 중합반응으로 제조할 수 있음을 밝혀냈다. 이것은 상당한 경제적 절약을 허용할 수 있는 용이한 제법을 제공한다. 따라서, 중합체의 제조에 이은 후개질 공정이 제조 비용에 적어도 50%이상을 추가시킬 수 있는 것으로 사료된다.

[수지 조성물]

비닐 클로라이드 성분과 관련하여, 이 성분은 일반적으로 자기 기록 매질 등에서 결합제 수지로서의 합당한 기능에 필요한 기계적 특성의 적정도를 결정하는 주요 성분이다. 따라서, 수지를 위한 필요한 특성을 제공하기에 충분한 양의 비닐 클로라이드를 사용할 필요가 있으며, 이때 이 특성은 수지의 Tg와 관련하여 적절하게 측정할 수 있다.

통상적으로, 본 발명의 수지가 40℃이상, 바람직하게는 약 50℃, 보다 바람직하게는 약 70℃이상의 Tg를 갖도록 하기 위해 적절한 양의 비닐 클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 비닐 클로라이드 약70중량%이상을 갖는 수지를 사용할 필요가 있다. 더욱 바람직하게는, 비닐 클로라이드 약 80 내지 약 90중량%를 사용하는 것이 좋다. 약 90중량%이상의 과량은 통상적인 용매중에서 부적절한 용해성을 갖을 수 있다.

하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 또는 알릴 알코올 성분에 관해서는, 사용한 폴리이소시아네이트와의 반응에 따라 필요한 가교결합 및 사용할 경우, 탄성체와의 혼화성을 제공하기에 충분한 양으로 수지에 함유시킨다. 상기와 같은 결과를 달성하기 위해 하이드록실 그룹 약 0.5중량%이상을 제공하는 양을 사용하는 것이 바람직하다. 상한선으로서는, 이들 성분이 전형적으로 비닐 클로라이드 보다 훨씬 적은 Tg를 갖기 때문에, 비록 약 3%이하의 하이드록실 그룹을 제공하는 양이 몇몇 응용에 사용되고 있으나, 하이드록실 그룹 약 2.5중량%이하를 제공하는 양을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, 하이드록실알킬, 아크릴레이트와 비교하여 다소 높은 양의 하이드록시알킬 메타크릴레이트를 사용할 수 있는데. 이는 이러한 단량체의 Tg가 통상적으로 다소 높기 때문이다.

하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 가운데서, 경제적 측면에서는 하이드록시프로필 아크릴레이트 또는 하이드록시에틸 아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 경제적 관점을 덜 고려하는 경우, 사용할 만한 기타 종류의 하이드록시에틸 메탈크릴레이트 및 하이드록시프로필 메타크릴레이트 및 알릴 알코올이다. 메타크릴레이트는 아크릴레이트 보다 높은 Tg를 갖는다는 성능 견지에서 유리하다.

필요한 분산성을 부여하는 성분과 관련하여, 인산화가 포함되거나 또는 카복실 그룹을 산출 또는 소유하는 단량체로 분산성을 제공하는 것에 관계없이, 이미 양은 필요한 분산성을 부여하는 최소량으로 사용해야 한다. 카복실 관능기를 갖는 단량체를 사용하는 경우, 통상적으로 상기 단량체는 카복실 그룹 0.2중량%이상, 바람직하게는 약 0.5%이상을 필요로 한다. 산 관능기를 인산화에 의해 수득할 경우, 수지는 인 약 0.03중량%이상을 함유해야 한다.

과량의 산 관능기는 바람직하지 못한 유동학적 효과를 유도하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 효과는 분명히 바람직하지 않은 고정성을 초래한다. 따라서, 카복실 그룹 약 1.5중량%, 보다 바람직하게는 약 1.0중량%의 과량은 피하는 것이 바람직하다. 산 관능기를 인산화에 의해 제공할 경우, 수지중에 인 약 1.0중량%이상을 제공하는 양은 피하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 인 함량을 0.03 내지 약 0.5중량% 범위로 유지시킨다.

유용한 유기 카복실산 중에는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 푸마르산 등이 있다. 물론, 말레산 무수물과 같은 무수물을 수지 합성시 사용할 수 있다.

열안정성을 부여하는 성분에 대해서는, 옥시란 산소의 공급원을 제공하는 화합물을 사용한다. 따라서, 아크릴 또는 메타크릴 에스테르와 같은 에폭시-함유 비닐 단량체를 사용할 수 있다. 더욱 특히, 글리시딜 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 4-비닐 사이클로헥센 모노에폭사이드(때때로 "비닐 사이클로헥센 모노옥 사이드"로 칭함) 만큼이나 유용하다. 사용할 수 있는 다른 종류로는 메틸 글리시딜 메타크릴레이트, 메틸글리시딜 아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르, 비스페놀-A의 알릴 글리시딜 에테르, 알릴 페놀 글리시딜에테르, 글리시딜 부타디엔 등이 있다.

에폭시-함유 비닐 단량체의 양은 목적하는 열안정성을 수지에 제공하는 정도이어야 한다. 비교적 고분자량 수지가 저분자량 비닐 클로라이드 공중합체 보다 상대적으로 더 안정한 경향이 있다. 따라서, 사용량은 부분적으로, 제조할 수지의 분자량에 의해 결정된다. 통상적으로, 옥시란 산소 약 0.1 내지 1.5%를 제공하는 양이 유용하다. 이것은, 예를들면, 글리시딜 메타크릴레이트 약 1내지 약 12중량%에 상당한다.

사용량에서 하나의 주요한 고려점은 수지 자체의 Tg인데, 이는 대부분의 유용한 구성 성분이 수지의 Tg를 감소시키기 때문이다. 또한, 인산화를 사용하여 산 관능기를 제공할 경우, 옥시란 산소 공급원 적당량을 혼입시켜 필요한 열안정성을 제공하고 뿐만 아니라 목적하는 양의 인산염을 혼입시키기 위한 적당한 관능기를 부여할 필요가 있다.

임의로, 경우에 따라, 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르를 사용할 수 있다. 기타 유용한 비닐 에스테르는 비닐 포르메이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트 등이다. 그밖에, 경우에 따라, 탄소수 약6이하의 비닐 에스테르를 사용할 수도 있다. 전형적으로, 이러한 비닐 에스테르는 비닐 클로라이드 공중합체 및 삼원공중합체의 제조시에 사용되어 공정 관용도를 개선시키는 것으로 사료된다. 적합한 양은 수지의 약 12중량% 이하까지 다양하다.

[수지의 제법]

바람직하게는 이후에 기술하는 바와 같이 통상적인 용매 종합 기술을 사용하여 본 발명의 결합체 수지를 제조할 수 있다. 유사하게, 종래의 현탁액 또는 유액 중합반응과 같은 기타의 종합 기술을 사용할 수도 있다. 따라서, 본 발명의 수지를 제조하는 방법는 결정되어 있지 않으며, 이러한 기술은 당해기술분야의 전문가에게 잘 이해되어 있다. 적당한 제조 기술은, 예를들면, 미합중국 특허 제3,775,271호에 정리되어 있다.

일반적으로, 예를들자면 본 발명의 수지는 용액 중합반응을 이용하고, 생성된 수지 뿐만 아니라 사용한 여러 가지 성분을 위한 용매를 사용하여 제조할 수 있다. 적합한 용매에는, 예를들면, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트 등과 같은 통상적인 에스테르 용매; 및 메틸에틸케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸이소프로필케톤 등과 같은 케톤 용매가 포함된다.

중합반응은 배치식 또는 연속적으로 수행할 수 있다. 전형적으로, 용매/단량체의 비율은 목적하는 분자량에 따라 약 0.3/1 내지 약 4/1로 다양하게 변한다. 선택 온도는 약 35℃ 내지 약 80℃에서 목적하는 반응속도 및 수지 분자량에 따라 다양하게 변할 수 있다. 임의의 오일-가용성의 유리 라디칼 촉매를 단량체의 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 3.0%의 다양한 양으로 사용할 수 있다. 적합한 촉매에는, 예를들면, 디벤조일 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 아조비스부티로니트릴 및 이소프로필 퍼옥사이드카보네이트가 포함된다. 시스템 성분의 증기압하의 임의의 압력을 사용할 수 있으나, 약 30 내지 100psi의 압력이 통상적이다.

본 발명의 한 양태에 따라서, 필요한 산 관능기를 유기 카복실산 단량체를 사용하여 제공할 경우, 본 발명의 수지는 직접적인 1단계 중합반응으로 제조할 수 있다. 놀랍게도, 사용한 유기 카복실산 및 에폭시 단량체 사이에서 일어날 것으로 예상했던 특별한 부-반응은 발생하지 않고 수지 제조가 수행됨을 밝혀냈다.

사실, 이들 수지는 시판되는 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체 등의 제조시 사용되는 장치 및 반응 매개변수를 사용하여 제조할 수 있다.

산 관능기를 인산화를 통해 제공할 경우, 본 발명의 수지는 통상 2-단계 중합반응으로 제조한다. 첫 번째 단계는 인산화제외의 모든 단량체 성분으로부터의 중간 생성물 제조를 포함한다. 이것은 직접 중합반응 1-단계 방법에서 설명한 기술 및 매개변수를 사용하여 제조할 수 있다.

그다음, 중간 생성물을, 예를들면 메틸에틸케톤, 테트라하이드로푸란 또는 사이클로헥사논과 같은 비양성자성 용매중에 용해시킨 다음, 목적하는 인산화제를 교반하면서 가함으로써 인산화 반응을 수행한다. 반응은 실은 또는, 경우에 따라, 승온에서 다시 교반하면서, 반응이 종결될 때까지 진행시킬 수 있다.

인산화 반응을 수행하는 온도는 결정적인 것이 아니고 사용한 인산화제에 따라 좌우된다. 그러나, 일반적으로 인산화반응은 인산화제와 옥시란 그룹의 적절한 반응을 제공하고, 완전한 반응을 보장하는 승온에서 수행하는 것이 바람직하며, 적당한 온도는 약 주위 온도 내지 약 60℃이다. 본 발명의 수지가 보다 우수한 열안정성을 특징으로 갖긴 하지만, 일반적으로 적절한 반응을 보장하는데 필요한 조건에 일치하는 가능한한 낮은 온도로 유지하는 것이 바람직한 것이다. 고속 교반기를 사용할 경우 열이 발생하므로, 온도 상승을 최소화하기 위해 냉각기를 사용하는 것이 좋다. 수지 제조도중 열발생원의 최소화는 사용도중 수지의 증강된 열안정성과 직결된다.

인산화 수행시, 반응은 두 개의 중간생성물 분자가 인산염 잔기를 통해 서로 연결될 경우 예견되는, 고분자량 물질이 상당량 형성되는 것을 피할 수 있는 인산화제 및 조건을 사용하여 수행해야 한다. 이러한 고분자량 물질의 존재는 바람직하지 못한 고정성을 갖는 시스템을 초래한다. 이것은 중간생성물 출발물질이 비교적 고분자량인 경우 더욱 심해진다.

적당한 인산화재는 포스포릴 클로라이드 및 이의 유도체이다.

$$PO(OR^2)_{n'}Cl_{3-n'}$$

상기식에서, n'는 0,1,2 또는 3이고 R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 약 20의 포화 또는 불포화 탄화수소 라디칼 또는 탄소수 1 내지 20의 사이클로알킬 라디칼, 알킬 라디칼이 탄소수 1 내지 약 10인 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 탄소수 6 내지 약 20의 아릴 및 치환된 아릴 및 하이드록시 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 및 락톤의 부가물, 및 그의 혼합물, 또는 오산화인 또는 하이드록실-함유 물질(물, 탄소수 1 내지 20의 포화 또는 불포화 알코올, 탄소수 2 내지 10의 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 치환 및 비치환된 페놀 및 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 락톤의 부가물, 및 그의 혼합물을 포함)과 오산화인의 반응 생성물이다.

적절한 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 락톤의 부가물이 계류중인 콜론(Colon)등의 특허원 제636,895호에 기술되어 있으며, 그 내용이 본원에 참조로 인용되고 있다.

인산화 반응은 임의의 다양한 비양성자성 용매중에서 수행할 수 있다. 적합한 예에는 메틸에틸케톤, 테트라하이드로푸란 및 사이클로헥사논이 포함된다. 비양성자성 용매에 첨가되는 중간 생성물 출발물질의 양은 광범위하나, 단 그 물질이 용매에 용해되어야 하고 용액의 점도가 교반에 지장을 줄 정도로 높지 않아야 한다. 일반적으로, 약 25중량%의 양이 만족스럽게 사용되고 있다. 인산화제 및 중간생성물의 상대량은 목적하는 정도의 인산화를 제공하도록 선택한다.

반응 혼합물에 소량의 물을 혼입시켜 바람직하지 않은 고분자량 물질의 형성을 방지해야 한다. 종종, 중간 생성물은 형성을 억제하기에 충분한 소량의 물을 함유한다. 그러나, 물의 양이 너무 많으면, 이는 인산화제의 비효율적인 활용을 초래한다. 다른 방도로서, 중간 생성물을 건조시켜 물의 양을 상당량의 고분자량 물질의 형성을 억제하면서 인산화제의 활용을 극대화하도록 최적화시킬 수 있다.

목적하는 특성을 제공하기에 알맞은 인산화도는 인산화된 중간 생성물의 중량을 기준으로 하여 물질중의 인의 함량이 약 0.03중량%, 바람직하게는 약0.1%이상 정도로 낮게 만드는 정도이다. 그러나, 약 1.0중량%이상의 수준은 피하며 목적하는 특성에 악영향을 주는 바람직하지 못한 수지 유동학 등을 방지한다.

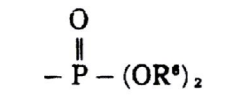
인산화 반응의 효율이 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-비닐 알코올 삼원공중합체 또는 유사물중의 하이드록실 그룹과의 반응에 의해 수득할 수 있는 것에 비해 증진됨을 밝혀냈다. 더욱 특히, 하이드록시 그룹을 사용하여 수득한 10 내지 20%효율에 반해, 본 발명은 약 40 내지 약 50%의 효율을 달성할 수 있다. 이것은 인산화에 포함된 에폭시 관능기에 의해 달성된다. 실제로, 이 반응은 충분히 용이하여 본 발명의 수지중에 존재하는 하이드록실 그룹과 기본적으로 아무런 반응이 일어나지 않게 한다.

한편, 경우에 따라, 특정의 다른 제조 기술이 가능하다. 예를들면, 반응에서 2단계를 피하기 위해, 옥시란 산소 공급원(예:글리시딘 메타크릴레이트)과 목적하는 인산화 시약을 반응시켜 부가물을 제조할 수 있다. 이어서, 이 부가물을 직접 중합반응에서 본 발명의 수지 제조시 사용할 수 있다.

또한, 사용한 용매중의 중간 생성물 수지 반응 생성물은 중간 생성물을 우선적으로 회수하지 않고서도 목적하는 인산화재와 직접 반응시킬 수 있다. 인산화 반응의 완료후, 생성된 수지는 통상적인 기술로 회수한다.

[인산화된 생성물에 대한 설명]

상술한 인산화제에 대한 설명에서 인이 본 발명의 인산화된 비닐 수지에 다음 일반식에 의해 특징지워지는, 광범위한 인 에스테르 잔기의 형태로 함유되어 있음을 알 수 있다:



상기식에서, R^6는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 알케닐 라디칼, 알킬 부분에 탄소원자 2 내지 10개가 있는 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 잔기, 치환 및 비치환된 페닐(본원에서는 락톤-부가물이라 칭함), 또는 이의 혼합물을 포함한다.

인 잔기(phosphorus moiety)에 대한 일반식은 이상적인 일반식을 나타낸다. 사용한 반응 조건 및 특정의 인산화제에 따라, 생성된 반응 생성물은 모노-, 디- 및 트리-포스페이트 에스테르의 분포를 포함한다.

따라서, 이상화된 일반식에서, R^6은 단독으로 수소(포스페이트 모노에스테르를 제공하는 경우), 이로부터 유도체를 제조하는 탄화수소의 탄화수소 잔기와 수소의 혼합물(디에스테르를 제공하는 경우), 또는 단독으로 탄화수소 잔기(트리에스테르를 제공하는 경우)일 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 인 잔기는 앞서 정리한 일반식의 용어로 정리할 것이며, 여기에서, 일반식은 착화합물 혼합물 또는 조성물의 분포가 수득되는 그런 상황을 포함하여 반응 생성물을 나타내는데 사용되었다.

[자기 기록 매질]

[기재]

임의의 기재 또는 기질을 사용할 수 있으며, 특정 기질의 선택은 대체로 특정한 용도에 따라 결정된다.

폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리프로필렌 필름이 자기 기록 매질용 기재 몰질로 널리 사용되고 있다. 내열성이 중요한 고려 요인인 경우, 폴리이미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리아릴에테르 필름 또는 유사물을 사용할 수 있다. 얇은 기재로서 폴리에스테르 필름을 사용할 경우, 단일축 또는 이축 배향우에 사용한다.

필름의 예비처리가 습윤 및 부착을 촉진시키는데 유익하다는 것이 마찬가지로 공지되어 있다.

[자기 피복물 층의 조성]

자기 입자는 통상적인 자기 기록 매질에 유용한 공지되어 있는 임의의 것일 수 있다. 대표적인 실례로는 침상 또는 과립상 γFe_2O_3 ,Fe_3O_4 , CO-도핑된(Co-doped) γ-Fe_2O_3 , CO-도핑된 γFe_2O_3 -Fe_3O_2 고체용액, Co-계-화합물-흡착된 γ-Fe_2O_3 , Co계-화합물-흡착된 Fe_3O_4 (그 자체 및 γ-Fe_2O_3 사이에서 중간 생성물 상태로 산화된 것들을 포함), 및 침상 CrO_2 등이 있다(여기에서 사용된 "Co-계 화합물"은 자기 입자가 그의 보자력을 증진시키는데 코발트의 자기 이방성(異方性)의 장점을 취하도록 할 수 있는 산화코발트, 수산화코발트, 코발트 페라이트, 코발트 이온-흡착물 등을 의미한다). 또한, 자기 입자는 Co,Fe-Co,Fe-Co-Ni 등과 같은 강자성 금속 원자 또는 합금일 수 있다. 그와같이 미세한 자기 입자는 출발 물질을 $NaBH_4$ 와 같은 환원제로 습윤 환원시키는 방법, 산화철 표면을 Si 화합물로 처리한 다음 H_2 기체 등으로 건조 환원시키는 방법, 및 저압 아르곤 기체 스트림중에서 진공 증발을 수행하는 방법을 포함하는 여러 가지 방법으로 제조한다. 또한, 단일 결정성 바륨 페라이트의 미세한 입자를 사용할 수 있다. 미세한 자기 분말은 생성되는 자기 기록 매질의 적용에 따라 침상 또는 과립상 입자 형태로 사용한다.

통상적으로, 피복물 층에 비교적 다량의 자기 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 전형적인 피복물 층의 조성물은 피복물 층의 총 중량을 기준으로 하여, 자기 입자 약 65또는 70 내지 약 85 또는 90%를 함유한다. 공지되어 있는 바와 같이, 비교적 균일한 크기의 안료 입자를 사용하는 것이 바람직하며, 통상적으로 사용되는 입자의 장축은 약 0.4μ이하이다.

피복물 층의 잔류물은 경화 수지, 및 통상적으로 탄성체 중합체, 분산제, 가교결합제 및 임의의 보조제를 포함하는 결합제 시스템을 포함한다. 사용한 본 발명의 수지에 따라, 그와 같은 분산제는 최소화하거

나 또는 제거할 수도 있다.

그러나, 개념적으로 안료 입자외에 본 발명에 따른 부가적 필수 성분은 경화 수지 그 자체 및 가교결합제이다. 그러나, 전형적인 피복물 층은 종종 특정한 최종 용도 적용에 따라 상술한 부가적 성분을 함유한다.

안료 입자의 전형적인 체형에 사용된 양으로부터 명백해지는 바와 같이, 피복물 층의 잔류물은 통과적으로 피복물 층의 약 10또는 15내지 30또는 35중량%에 상당한다.

이미 서술한 바와 같이, 결합제 시스템은 통상적으로 바람직하게는 피복물 층에 목적하는 레질리언스 등을 제공하기에 충분한 양의 탄성체 중합체를 함유한다. 상기 목적에 적합한 많은 탄성체 중합체는 공지되어 있으며 사용할 수 있다. 폴리에스테르 우레탄이 고성능 적용시 아주 바람직하다. 적합한 물질이 상업적으로 시판되고 있다. 일반적으로, 이들 물질은 폴리에스테르 폴리올, 단쇄 디올, 및 이소시아네이트의 반응 생성물로서 기술될 수 있다. 이들 수지는 탁월한 인성 및 내마모성을 갖는다.

광범위한 폴리이소시아네이트 가교결합제가 알려져 있으며 사용할 수 있다. 전형적으로, 중합체 폴리이소시아네트가 사용된다. 한 예로서, 중합체 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 부가물을 사용하는 것이 적합하다. 경우에 따라, 화학량론적 양의 100%이하를 사용할 수도 있긴 하지만, 가교 결합제의 사용량은 하이드록실 화학량론을 기준으로 필요한 양의 약 20 내지 50%이다.

공지된 바와 같이, 다양한 보조제를 때때로 자기 피복물 층에 사용한다. 이러한 첨가제는 공지되어 있으며 특수 적용을 목적하는 경우 사용할 수 있다. 이러한 보조제의 예에는 대전방지제, 윤활제, 증감제, 균전제, 내마모제 및 필름-보강제가 포함된다.

본 발명에 따라서, 자기 피복물 층은 피복물의 필요한 분산성 및 배향성을 제공하기 위해 본 발명의 수지를 사용힐 뿐만 아니라 이 수지는 또한 경화 수지로서도 작용한다. 다른 경화 수지를 사용할 필요는 없으나, 경우에 따라, 목적하는 자기 피복물 층을 제공하기 위해 본 발명의 수지를 혼화가능한 경화 수지와 함께 사용할 수 있다.

본 발명에 따라서, 본 발명의 수지를 사용하면 개선된 분산성 및 배향성이 제공된다. 그러나, 경우에 따라, 기타의 통상적인 분산제를 사용할 수도 있다.

[피복물의 제조방법]

자기 매질을 미세한 자성 입자의 피복가능한 분산액을 제공하기에 충분한 정도로 휘발성인 비히클에 결합제 시스템을 용해시킴으로써 제조할 수 있다. 이어서, 분산액을 기질상에 도포하여 피막을 수득한다. 자기기록 매질은 당 분야에 기술된 방법, 예를들면, 문헌 [참조:S, Tochihara, "Magnetic Coatings and Their Applications in Japan", Progress in Organic Coatings, 10(1982), p 195-204]의 방법에 의해 제조한다.

[기타 응용]

본 발명의 수지를 사용하면 자기 기록 매질에 아주 유리한 특성이 제공된다는 사실을 특정하게 기술하긴 하였지만, 이러한 물질을 마찬가지로 이 수지의 특성이 바람직하게 혼입될 수 있는 다른 적용분야에서 분산제 및/또는 경화제 수지로서 사용할 수 있음은 자명하다. 예를들면, 종래의 아연이 풍부한 피복물은 내식성등을 요하는 여러 적용에 유용하다. 이와 같은 조성물은 통상적으로 다량의 아연 입자(조성물의 85 내지 90중량%이하) 및 수지를 공지된 바와 같이 침강방지제, 중점제 및 물 소거제와 같은 임의 성분과 함께 포함한다. 아연을 다량으로 함유하는 피복물 및 기타 투명하게 착색된 피복물의 경우, 본 발명의 임의의 수지는 증진된 분산성을 제공하고, 따라서 기질에 증진된 부착력을 제공한다. 따라서, 본 발명의 수지는 결국 이러한 피복물과 관련하여 용이하게 사용될 수 있다.

[실시예]

하기 실시예는 본 발명의 예시하는 것이며, 이에 한정되지 않는다. 사용한 출발물질, 사용한 약어, 평가한 비교용 수지, 사용한 중합 방법, 자기 매질 제형의 제법, 및 실시예를 명확히 하기 위해 활용한 평가 기술은 하기와 같다:

[출발 물질 및 비교용 수지]

[탄성체 A]

테드라하이드로푸란중의 15%의 총 고체 용액에 대한 비중이 1.21이고 Tg가 -25℃이며 브룩필드(Brookfield) 점도가 300cps인 폴리에스테르 폴리우레탄 탄성체(제조회사:B.F. Goodrich, 상표명:"Estane® 5701 F-1").

[수지 A]

각각의 조성이 90/4/6이고 고유 정도가 0.53인 시판되고 있는 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-비닐알코올 삼원공중합체.

[수지B]

각각의 조성이 90/4/5/1이고 고유점도가 0.50인, 시판되고 있는 비닐 아세테이트, 비닐 알코올 및 말레산을 함유하는 비닐 클로라이드 공중합체.

[사용한 약어]

하기 약어가 실시예에서 사용되었다.

VC1-비닐 클로라이드 VAc-비닐 아세테이트

GMA-글리시딜 메타크릴레이트 HPA-하이드록시프로필 아크릴레이트

AA-아크릴산 SR-직각도비

SFD-개폐(switching)영역 분포도 Hc-보자성(coercivity)

[중합 방법]

[비닐 공중합체]

비닐 클로라이드 공중합체는 스테인레스강 교반 탱크 반응기에서 연속 용액 증합반응을 통해 제조한다.

용매 뿐만 아니라 사용한 비닐 클로라이드 및 기타 단량체를 예비 혼합하여 반응기에 연속적으로 공급한다.

유리 라디칼 개시제, 디이소프로필/퍼옥시디카보네이트를 또한 아세톤 용액으로서 일정한 전환을 유지하는 데 필요한 비율로 연속적으로 공급한다. 생성물 용액은 반응기로부터 연속적으로 회수한다. 반응기의 온도는 50 내지 60℃로 유지하고, 압력은 90내지 110psi로 유지한다.

생성물 용액에서 반응하지 않은 비닐 클로라이드 단량체를 제거한다. 이어서, 중합체를 이소프로판을/물 혼합물로 침전시켜 용액으로부터 회수하고 여과한 다음 유동상 건조기증에서 건조시킨다.

[인산화 방법]

비양성자성 용매중의 에폭시-함유 비닐 클로라이드 공중합체 중간 생성물의 용액을 제조한다. 이 용액을 교반반응기에 넣고, 교반된 용액에 적당량의 인산화제(P_2O_5또는 폴리인산)를 가한다. 이어서 반응 혼합물을 주위 온도 내지 60℃의 개시 온도에서 교반 속도에 따라 수분 내지 수시간동안 반응시킨다. 대부분의 경우에, 고속 교반 장치를 사용하므로, 최종 반응 온도는 개시 온도보다 높게 된다. 냉각 수단은 사용하지 않는다.

[자기 매질 제형의 제법]

수지의 15% 사이클로헥사는 용액 134g를 사이클로헥사는 160g과 혼합하고, 장축이 약 0.4μ인 입자를 갖는, 코발트-개질된 산화철 자기 안료("PEERRICO 2566" 자기 안료, 제조회사:Pfizer, Inc.) 200g을 가하여 제형을 제조한다. 혼합물을 공기 교반기로 15 내지 30분동안 잘 혼합하여, 생성된 슬러리를 1.3mm유리 비드로 충전된 프라이머 분쇄기(Premier Mill)에 가하여, 약 1시간동안 분쇄한다.

본 발명의 수지만을 함유하는 제형을 이점에서 방출시켜 평가한다. 탄성체 A를 제형에 가할 경우, 사이클로헥사논중의 15% 용액 134g을 사용한다. 이어서, 제형을 1시간 동안 더 분쇄하고 방출시킨다.

[자기 매질 평가]

[광택도]

유리상에 1mil 드리우다운(drawdown)을 제조하고, 제형을 공기 건조시켜서 광택도를 60° 광택계로 측정한다.

[직각도]

마일라(Mylar) 기질상에 3mil 습윤 드로우다운을 제조하고, 이어서 마일라를 막대 자석에 걸쳐 놓아 자기 입자를 배향시킴으로서 측정한다. 이어서, 배향다니 피목물의 2×2인치 조각상에서 LDJ 모델 7000A B-H계기를 사용하여 직각도를 측정한다. 안료 제조사에 따라, 사용한 자기 안료로 달성할 수 있는 최대 직각도는 0.84이다.

[개폐 영역 분포도(SFD)]

이것은 직각도 측정시 사용한 샘플을 사용하여 수득하고 입자 보자성의 변화의 척도이다. 값이 낮으면 낮을수록, 기록지역이 명백해진다. 0.60미만의 값이 바람직한 것으로 생각된다.

[보자성(Hc)]

직각비 샘플을 사용하여 최대 자기 유도를 0으로 감소시키는데 필요한 자화 영역을 측정한다. 700이상의 값이 사용한 자기 입자에 대해 바람직한 것으로 사료된다.

[장력 및 신장도]

이 값들은 ASTM-638 타입 5를 사용하여 수득한다.

[점도]

기록된 값은 20r.p.m에서 RF 스핀들(Spindle) #4를 사용한 25℃의 브FNR필드 점도이다.

[고유 점도]

기록된 값은 용매로서 사이클로헥사논을 사용하여 ASTM D-1243에 기록된 방법을 사용하여 측정한 값이다.

[실시예]

본 실시예는 하이드록실 관능기를 함유하는 열적으로 안정한 비닐 수지와 탄성체 A의 혼화성을 예시한

다.

조성비가 81/11/8인 VC1/VAC/GMA를 제조하고, 이어서 가수분해시킨다. 가수분해된 수지를 P_2O_5 및 500/1 비율의 수지/P_2O_5를 사용하여 인산화시킨다. 생성된 수지의 함량은 0.20%이고, 고유 점도는 0.32이며, Tg는 73℃이다.

60/40 및 75/25의 수지/탄성체 혼합물의 Tg는 각각 40℃ 및 53℃이다. 각 혼합물에 대해 단일 Tg가 수득되었고, 그 값은 수지의 Tg와 탄성체의 Tg 값의 중간 값이므로, 수지와 탄성체 A는 혼화되며, 따라서 적합하다. 본 발명의 수지가 아님에도 불구하고, 이 실시예는 하이드록실 관능기를 갖는 비닐 클로라이드 수지를 사용하여 탄성체와의 혼화성을 수득할 수 있고, 혼화성도 하이드록실 함량으로 다양화시킬 수 있음을 설명하고 있다.

[실시예2 내지 7]

이 실시예들은 옥시란 산소의 공급원을 포함하는 비닐 수지의 인산화를 보여준다.

81/11/8의 조성을 갖는 VC1/VAc/GMA 수지를 제조한다. 이어서 수지 샘플을 주위 온도에서 인산화제와 혼합하고 밤새 방치함으로써 실시예 2 내지 4에서 인산화시킨다. 실시예 5 내지 7에서는, 3시간동안 환류 가열하고 냉각시켜 수지를 인산화시킨다. 각 샘플을 이소프로판올/물(60/40)을 사용하여 응결시키고 여과하며, 세척한 다음 안정한 중량이 수득될 때까지 건조시킨다(약 43℃의 진공중에서).

인산화된 생성물중 성분들의 상대량과 인의 비율은 표 1에 정리되어 있다.

[표 1]

성 분	실 시 예					
	2	3	4	5	6	7
수지	100	100	100	100	100	100
메틸에틸케톤	100	100	100	100	100	100
폴리인산	1	2		1	2	-
P_2O_5			1	-	-	1
인(%)	0.52	0.43	0.50	0.43	0.58	0.42

이들 실시예는 두 기술 모두가 인산염 잔기를 비닐 수지내로 효율적으로 혼입시키면서 기본적으로 동일한 생성물을 산출함을 보여준다. 하이드록실 관능기가 존재하지 않으며, 또한 수지가 자기 기록 매질 체형에 사용한 표준 탄성체와 혼화되지 않으므로 본 발명의 수지가 아니지만, 이들 실시예는 하이드록실 관능성 수지를 사용할 경우와 비교해서 에폭시 그룹을 사용한 인산화 반응의 보다 용이한 특성을 설명하고 있다. 이것은 혼입된 인이 양이 하이드록실 관능성 수지를 사용할 때 용이하게 결합될 수 있는 것보다 아주 크다는 것으로부터 알 수 있다.

[실시예8 및 9]

이 실시예는 산 관능기를 인산화를 사용하여 수득한 본 발명의 비닐 수지를 사용하여 제조한 자기 기록 매질의 자기특성를 보여준다.

VC1/HPA/GMA/VAc를 사용하여 각각의 조성이 75/10/5.5/9.5인 수지를 제조한다. 이 샘플은 Tg가 72℃이며, 장력이 5,400이고, 신장도가 5.7%이며 고유 점도가 약0.36이다.

실시예 8의 경우에는 34/1의 수지/P_2O_5를 사용하고 실시예 9의 경우에는 260/1의 수지/P_2O_5를 사용하여, 초기 온도 25℃에서 사이클로헥사논중에서 수지를 인산화시킨다. 반응은 실시예 8에서는 25분동안 진행시켜 최종 온도가 50℃에 달하게 하고, 실시예 9에서는 20분 동안 진행시켜 최종 온도가 40℃에서 달하게 한다.

생성된 수지를 회수하고 자기 기록 매질 조성물을 제조한다.

표 2에 점도 및 자성을 정리하였다:

[표2]

특 성	실 시 예	
	8	9
60° 광택도	100	100
SR	0.814	0.843
SFD	0.563	0.519
Hc	755	775
점도(cps)	5800	3500

비록 수지의 분자량이 바람직한 것보다 적긴 하지만, 이 실시예는 본 발명의 인산화 수지를 사용하여 우수한 자기 특성을 수득할 수 있음을 설명하고 있다. 또한, 이들 비닐 클로라이드 공중합체는 통상적으로 자기 매질 제형에 사용하는 탄성체와 혼화성이다.

[실시예10 내지 12]

이들 실시예는 실시예 8 및 9에서 사용한 것보다 높은 고유 점도를 갖는 수지로 만든 본 발명의 인산화 수지를 사용하여 제조한 기록 매질의 자성을 설명하고 있다.

하기 조성 및 물리적 특성이 있는 수지를 제조한다:

[표 3]

조 성	실 시 예		
	10	11	12
VCl	72	74	74
HPA	13	12	12
GMA	7	7	7
VAc	8	7	7
물리적 특성			
Tg(℃)	72	71	71
장력(psi)	8000	6600	6600
신장도(%)	4.5	3.6	3.6
고유점도	0.56	0.50	0.50

이들 수지는 수지/P_2O_5를 260/1(실시예 10), 180/1(실시예 11) 및 80/1(실시예 12)의 비율로 사용하여 사이클로헥사논중에서 P_2O_5와 반응시켜 인산화시킨다. 실시예 10의 초기 온도는 49℃이며, 반응은 23분 동안 진행시키고, 최종 온도는 85℃이다. 실시예 11의 각각의 반응 조건은 50℃, 25분 및 113℃이며, 반면에 실시예 12의 각각의 조건은 29℃, 10분 70℃이다.

이들 수지를 사용하여 자기 기록 매질을 제조하며, 매질의 자성 및 점도는 하기하는 바와같다.

[표 4]

성	실 시 예		
	10	11	12
60° 광택도	86	85	80
SR	0.80	0.80	0.78
SFD	0.60	0.60	0.62
Hc	741	748	734
점도	17,000	15,500	31,000

이들 실시예는 자기 기록 매질 제형에 적합한 것으로 사료되는 분자량을 가지는 본 발명의 수지를 사용하여 우수한 자성 및 물리적 특성을 수득할 수 있음을 예시하고 있다.

[실시예13 내지 15]

이들 실시예는 직접 중합반응을 통해 제조한 수지를 사용하여 만든 본 발명의 비닐 수지의 자기긱록 매질중에서의 용도를 보여준다.

하기 조성 및 물리적 특성을 갖는 수지를 제조하며, 실시예는 13은 비교용이다:

[표 5]

조 성	실 시 예		
	13	14	15
VCl	86	87	83
HPA	9	6	9
GMA	0.3	1.8	2.9
VAc	3.6	4.3	3.7
AA	1.1	0.9	1.4
물리적 특성			
Tg(℃)	77	77	75
장력(psi)	7500	6800	8200
신장도(%)	23	20	32
고유점도	0.51	0.51	0.58

실시예 13의 수지 제조시에는 GMA를 가하지 않는다. 분석에 의해 검출된 소량은 오염에 인한 것으로 믿어진다.

수지를 사용하여 자기 기록 매질을 제조하였고, 자성 및 점도는 하기에 정리되어 있다.

[표 6]

특 성	실 시 예		
	13	14	15
60° 광택도	64	20	58
SR	0.85	0.80	0.80
SFD	0.53	0.58	0.54
Hc	765	750	751
점도(cps)	3000	4700	3000

이들 실시예는 직접적인 1단계 중합 반응을 통해 제조한본 발명의 수지를 사용하여 우수한 자성 및 물리적 특성을 갖는 자기 기록 매질를 수득할 수 있음을 예시한다. 비교용 수지(실시예 13)는 허용적인 자성 및 물리적 특성을 갖긴 하지만, 표Ⅶ에 나타난 바와 같이 상당히 낮은 열안정성을 갖는다.

[실시예 16 내지 19]

이들 실시예는 본 발명의 수지의 증진된 열안정성을 설명하고 있다.

시판되고 있는 비닐 클로라이드 수지의 비교 샘플과 함께 선행 실시예의 수지 샘플을 깊이가 1cm인 5cm 접시에 놓고, 이어서 샘플을 60분동안 순환 공기 오븐에 놓으므로써 시험한다. 가시적 등급이 수득된다(1-백색,2-핑크색,3-황갈색,4-브라운색,5-흑색). 번호가 높을수록 더 많이 분해된다.

표 7은 그 결과을 정리한 것이다.

[표 7]

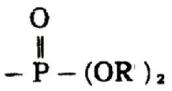
실시예 번호 및 샘플 내용	가 시 등 급
실시예 16-실시예 10의 비인산화된 중간 생성물	1
실시예 17-실시예 11의 비인산화된 중간 생성물	1
실시예 18-실시예 15의 수지	1+
실시예 19-실시예 14의 수지	1+
비교용-실시예 13의 수지	3
수지 A	3
수지 B	3

알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 수지는 선행 비닐 클로라이드 중합체가 할 수 있는 것보다 가시적으로 낮은 열분해를 통해 제조될 수 있다. 비교 실시예(실시예 13)의 실시예 18와 19의 비교 결과는 본 발명의 비닐 클로라이드 공중합체의 열안정성이 직접 중합반응을 사용하나 수지가 에폭시-함유 비닐 단량체의 적량을 함유하지 않은 경우에 수득한 것보다 현저하게 우세함을 예시하고 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 70 내지 90중량%의 양으로 존재하는 비닐 클로라이드 : (b) 하이드록시 그룹 0.5 내지 3중량%를 제공하는 양으로 존재하는 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 알릴 알코올 : (c) 옥시란 산소 0.1 내지 1.5중량%를 제공하는 양으로 존재하는 에폭시-함유 비닐 단량체: 및 (d) (i) 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산 및 푸마르산, 및 (ii) 하기 일반식에 의해 특징지워지는 인 에스테르 잔기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 산 관능기(이때, 성분 (i)은 카복실 관능기 0.2 내지 1.5중량%를 제공하기에 충분한 양으로 존재하며, 성분(ii)는 인 0.03 내지 1.0중량%를 제공하기에 충분한 양으로 존재한다)를 포함하는, 미립자 물질용 결합체 수지로서 사용하기에 적합한 비닐 클로라이드 공중합체.



상기식에서, R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 알케닐, 알킬 부분에 탄소원자를 2 내지 10개 갖는 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 치환 및 비치환된 페닐 및 이의 혼합물을 포함한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 비닐 클로라이드가 80%이상의 양으로 존재하는 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분(b)가 하이드록시 그룹 0.5 내지 2.5%를 제공하는 양으로 존재하는 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분(b)가 하이드록시프로필 아크릴레이트인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분(b)가 하이드록시에틸 아크릴레이트인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분(c)가 글리시딜 메타크릴레이트인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 성분(c)가 글리시딜 아크릴레이트인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 8

제1항에 있어서, 성분(c)가 4-비닐사이클로헥센 모노에폭사이드인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 성분(d)가 (i)인 비린 클로라이드 공중합체.

청구항 10

제9항에 있어서, 성분(d)가 카복실 관능기 0.5% 이상을 제공하는 양으로 존재하는 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 11

제9항에 있어서, 성분(d)가 아크릴산인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 12

제9항에 있어서, 성분(d)가 말레산인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 13

제1항에 있어서, Tg가 40℃ 이상인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 14

제13항에 있어서, Tg가 50℃ 이상인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 15

제14항에 있어서, Tg가 70℃ 이상인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 16

제15항에 있어서, 성분(d)가 (ii)인 비닐 클로라이드 공중합체.

청구항 17

제1항에 따른 조성물을 자기 피막층의 분산성을 증강시키기에 충분한 양으로 함유하는 경화된 결합제 시스템 및 자기 입자를 포함하는 자기 기록층, 및 기질로 구성된 자기각록 매질.

청구항 18

제17항에 있어서, 비닐 클로라이드가 80% 이상의 양으로 존재하는 자기 기록 매질.

청구항 19

제17항에 있어서, 성분(b)가 하이드록시 그룹 0.5 내지 2.5%를 제공하는 양으로 존재하는 자기 기록 매질.

청구항 20

제17항에 있어서, 성분(b)가 하이드록시프로필 아크릴레이트인 자기 기록 매질.

청구항 21

제17항에 있어서, 성분(b)가 하이드록시에틸 아크릴레이트인 자기 기록 매질.

청구항 22

제17항에 있어서, 성분(c)가 글리시딜 메타크릴레이트인 자기 기록 매질.

청구항 23

제17항에 있어서, 성분(c)가 글리시딜 아크릴레이트인 자기 기록 매질.

청구항 24

제17항에 있어서, 성분(c)가 4-비닐사이클로헥센 모노에폭사이드인 자기 기록 매질.

청구항 25

제17항에 있어서, 성분(d)가 (i)인 자기 기록 매질.

청구항 26

제25항에 있어서, 성분(d)가 카복실 관능기 0.5% 이상을 제공하는 양으로 존재하는 자기 기록 매질.

청구항 27

제25항에 있어서, 성분(d)가 아크릴산인 자기 기록 매질.

청구항 28

제25항에 있어서, 성분(d)가 말레산인 자기 기록 매질.

청구항 29

제17항에 있어서, 공중합체의 Tg가 40℃ 이상인 자기 기록 매질.

청구항 30

제29항에 있어서, Tg가 50℃ 이상인 자기 기록 매질.

청구항 31

제30항에 있어서, Tg가 70℃ 이상인 자기 기록 매질.

청구항 32

제17항에 있어서, 성분(d)가 (ii)인 자기 기록 매질.