

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 282 601 A7

5(51) G 11 B 5/6^o

PATENTAMT der DDR

(21) AP G 11 B / 309 628 1 (22) 30.11.87 (45) 19.09.90

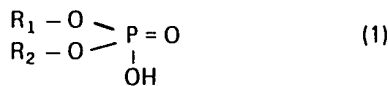
(71) siehe (73)
 (72) Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Schefter, Wilfried, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Krüger, Volker, Dipl.-Chem.; Hoffmann, Rosemarie, Dipl.-Chem.; Liebchen, Horst, Dipl.-Chem.; Franke, Ute, Dipl.-Chem.; Höppner, Brigitte, DD
 (73) VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, PSF 163, Dessau, 4500, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von magnetischem Aufzeichnungsmaterial

(55) magnetisches Aufzeichnungsmaterial; Speicherung von Ton- und Videosignalen; polymere Bindemittel; Bindemittelgemisch; Dispergieren; Dispergierhilfsmittel; Phosphorsäureester

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von magnetischem Aufzeichnungsmaterial für die Speicherung von Ton- und Videosignalen sowie von Daten in digitaler und analoger Form, bestehend aus einem nichtmagnetischen und nichtmagnetisierbaren Träger und einer darauf befindlichen magnetisierbaren Schicht magnetischer Pigmente, die feinteilig verteilt in einem polymeren Bindemittel oder Bindemittelgemisch vorliegen, beschrieben und daß für das Dispergieren des magnetischen Pigments als Dispergierhilfsmittel ein binäres Gemisch eines

– Phosphorsäureesters der Formel



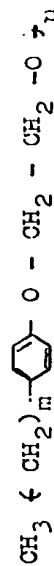
mit R₁ = Alkylphenoethoxyradikal der Formel (2)

mit m = 4 bis 21

n = 3 bis 20

und R₂ = R₁ (Diester) oder H (Monoester) und eines Alkylphenolpolyglykolethers der Formel (3) eingesetzt wird. Formeln (2) und (3)

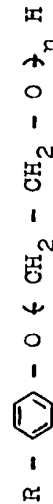
(2)



mit m = 4 bis 21

n = 3 bis 20

(3)



R = C₅H₁₁ bis C₂₂H₄₅

n = 3 bis 20

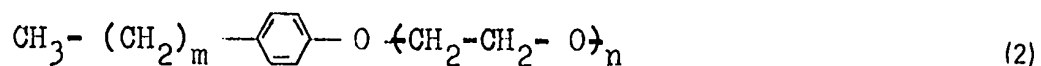
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von magnetischem Aufzeichnungsmaterial 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 Pigmentteilchen durch ein Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht, **gekennzeichnet dadurch**, daß für das Dispergieren des magnetischen Pigments als Dispergierhilfsmittel ein binäres Gemisch eines

A: Phosphorsäureesters der Formel



mit $\text{R}_1 =$ Alkylphenoethoxyradikal der Formel



$m = 4$ bis 21

$n = 3$ bis 20

und $\text{R}_2 = \text{R}_1$ (Diester) oder H (Monoester) und

B: eines Alkylphenolpolyglykoethers der Formel



$\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$ bis $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$

$n = 3$ bis 20

eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das binäre Gemisch A und B im Verhältnis 9:0,45 bis 1:1 zur Anwendung kommt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Gemisch der Dispergierhilfsmittel A und B in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 5,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Pigment in der Magnetbandrezeptur, eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von magnetischem Aufzeichnungsmaterial 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.

Magnetische Aufzeichnungsträger sind zur Aufnahme und Wiedergabe von Ton, Bild und Daten in Anwendung. Die ständig steigenden Anforderungen, welche an diese Aufzeichnungsträger gestellt werden, machen weitere Verbesserungen in magnetischer und elektroakustischer Hinsicht nötig. So erfordert die Entwicklung in Richtung höherer Aufzeichnungsdichten die Herstellung immer dünnerer Magnetschichten. Aus diesem Grunde muß sowohl die Packungsdichte des magnetischen Materials in der Magnetschicht, die remanente Magnetisierung in Aufzeichnungsrichtung, die gleichmäßige Verteilung des magnetischen Materials in der Schicht sowie die Oberflächenglätte und die Gleichmäßigkeit der Schicht in hohem Maße

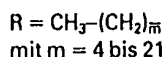
verbessert werden. Dies erfordert nicht nur eine Vervollkommnung der eingesetzten magnetisierbaren Materialien, sondern es muß auch den Wirkmöglichkeiten der Hilfsstoffe, verbunden mit einer Verbesserung der Verarbeitbarkeit magnetischer Dispersionen, immer mehr Beachtung geschenkt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Als Dispergierhilfsmittel, die bei der Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger 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 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 2728 087. 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 Adsorptionstropie herabgesetzt und für die praktische Anwendung die selektive Wirksamkeit verringert. 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). Im WP 250602 werden Phosphorsäureester mit Phosphonsäuren als anionenaktiv wirkende phosphorhaltige Dispergierhilfsmittel zur Anwendung gebracht, während im WP 269035 Phosphortenside als Phosphorsäureester mit unterschiedlichen Substituenten eingesetzt werden. Mit der Anwendung solcher speziellen phosphorhaltigen Tensidgemische in Magnetbandrezepturen wird der Vorteil der anionenaktiven Substanzen zur Verstärkung des negativen Potentials dispergierter magnetischer Pigmentpartikel genutzt. Magnetische Pigmente unterschiedlichster Herstellungsverfahren, die nicht nur eine höhere Feinteiligkeit bei weitestgehender störstellenfreier Nadelstruktur besitzen, sondern auch einen verschiedenartigen Desaggregationsgrad der Partikel aufweisen müssen für die Bestimmung der speichertechnischen Eigenschaften, erfordern spezielle Dispergierhilfsmittel oder -kombinationen untereinander.

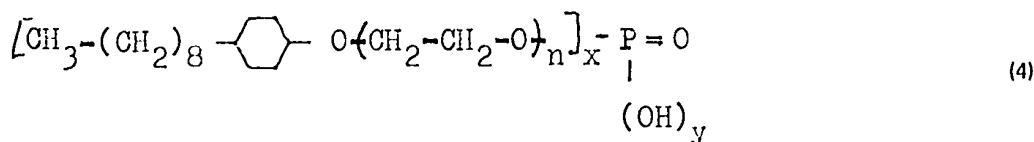
Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente wie Chromdioxid, γ-Eisenoxid, cobaltdotiertes Eisenoxid, Magnetpigment und Barumferrit und eine stärkere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche zu erreichen. Die Neigung zur Reagglomeration der Pigmentpartikel soll gleichfalls herabgesetzt werden. Daraus ergibt sich zum einen eine Verringerung der in das System einzubringenden Mahlarbeit und zum anderen für die magnetischen Aufzeichnungsträger eine Qualitätssteigerung durch bessere Nutzung der dem Magnetpigment innewohnenden Eigenschaften. Das zeigt sich anwendungstechnisch beispielsweise in einem hohen Volumenfüllfaktor, einem hohen Rechteckfaktor, einer geringen Schaltfeldverteilung und einem niedrigen spezifischen Oberflächenwiderstand sowie einer glatten Bandoberfläche und eines verbesserten Nennflußabstandes.



Dieses erfindungsgemäße Dispergierhilfsmittelgemisch wird in der zu dispergierenden Suspension in einer Menge von 0,2 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 5,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge magnetisches Pigment, eingesetzt. Entsprechend des Anwendungsfalles werden die eingesetzten Dispergierhilfsmittel im Verhältnis von 9:0,2 bis 1:2,25, bevorzugt 4:0,4 bis 2:0,8 variiert.

Im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich insbesondere Phosphorsäureester nach (1) der Formel



mit n = 3 bis 20
x, y = 1 bis 2
x + y = 3

die sich in folgenden Kennwerten beschreiben lassen:
Molekulargewicht: Monoester 650/Diester 1202

Dichte _{20°C} (g/ml)	etwa 1,1
Festpunkt (°C)	etwa -5
Siedetemperatur (°C)	>200
Viskosität _{20°C} (mPa · s)	etwa 6200

Ausführungsbeispiel

In einer Rührwerkskugelmühle werden folgende Stoffe dispergiert:

1 000 g	γ -Eisenoxid
2 388 g	1,2-Dichlorethan
451 g	Cyclohexanon
40,5 g	Phosphorsäureester nach Formel (4)
9,5 g	Alkylphenolpolyglykoether nach Formel (5)
110 g	Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal
1 370 g	15gew.-%ige Lösung eines Polyesterurethans in 8 Volumenteilen 1,2-Dichlorethan, und 2 Volumenteilen Cyclohexanon
3 g	1,4-Dihydroxybenzen
6,5 g	eines hochviskosen Silikonöls mit hohem Polymerisationsgrad
4,3 g	Alkylbenzen

Die Dispersion wird gefiltert und auf eine Unterlage aus PETP aufgetragen, in einem Magnetfeld wird das Pigment in eine Vorzugsrichtung orientiert, dann kalandriert und getrocknet. Die Dicke der Magnetschicht beträgt danach 4,5 μm . Die beschichtete Magnetbahn wird auf eine Bandbreite von 3,81 mm geschnitten.

Vergleichsbeispiel

In einer Rührwerkskugelmühle werden folgende Stoffe dispergiert:

1 000 g	γ -Eisenoxid
100 g	Acetylenruß
2 940 g	1,2-Dichlorethan
35 g	Phosphorsäureester nach Formel (4)
13 g	Alkylphenolpolyglykoether nach Formel (5)
115 g	Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal
1 420 g	15gew.-%ige Lösung eines Polyesterurethans in 1,2-Dichlorethan
15 g	Ölsäure

Die Dispersion wird gefiltert und auf eine Unterlage aus PETP aufgetragen, in einem Magnetfeld wird das Pigment in eine Vorzugsrichtung orientiert, dann kalandriert und getrocknet.

Die Dicke der Magnetschicht beträgt danach 6 μm . Die beschichtete Magnetbahn wird auf eine Bandbreite von 12,7 mm geschnitten.

In Abhängigkeit vom eingesetzten Polyesterurethan und zur Verbesserung der Hydrolyse- und Klimabeständigkeit der Magnetschicht kann der Dispersion von ihrem Antrag auf die Polyesterunterlage ein Polyisocyanat zugesetzt werden.

In der nachfolgenden Tabelle werden die Eigenschaften eines erfindungsgemäßen magnetischen Aufzeichnungsträgers I, eines magnetischen Aufzeichnungsträgers II, der anstelle des erfindungsgemäßen binären Netzmittelgemisches nach Formel (4) und (5) im Vergleichsbeispiel ein Gemisch anionenaktiver phosphorhaltiger Dispergierhilfsmittel gemäß WP 25 1602 enthält und eines magnetischen Aufzeichnungsträgers III, dem ein Netzmittelgemisch anionenaktiver Phosphorsäureester mit unterschiedlichen Substituenten nach WP 269035 zum Vergleichsbeispiel anstelle des erfindungsgemäßen Tensidgemisches anionenaktiv und nichtionogen wirkender Dispergierhilfsmittel zugesetzt wurde, verglichen.

Der erfindungsgemäße magnetische Aufzeichnungsträger I zeichnet sich durch einen hohen Dispergiergrad der Pigmente $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Ruß in der Dispersion aus.

Tabelle

Kennwerte	I	II	III
Packungsdichte (%)	36,7	45,8	42,1
$i\phi_{RS}/r\phi_S$	0,67	0,90	0,84
SFD Schaltfeldstärkenverteilung	0,68	0,40	0,57
R_S (Ω)	10^{12}	$8 \cdot 10^9$	$0,6 \cdot 10^{11}$
$D_{\phi_{in}}$ (dB)	2,4	4,6	3,4
Pegelabfall nach 100 000 Kopfpassagen in %	2,3	7,8	6,6
Abrieb am Magnetkopf	wenig trocken braun	sehr viel schmierig schwarz	mäßig schmierig schwarz
Oberflächenwiderstand (Ω)	$6 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{10}$