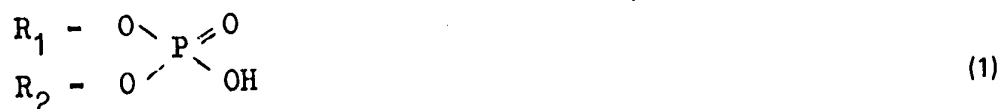




**Patentansprüche:**

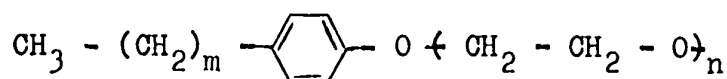
1. Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien aus einer Dispersion von feinteiligem magnetisch anisotropem Material in einer Lösung aus organischem Lösungsmittel, Polymerbindemittel und üblichen Zusatzstoffen, wie Gleitmittel, Dispergierhilfsmittel und Antistatika, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetische und nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichtung der nichtmagnetisierbaren Pigmentteilchen durch ein Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht, **gekennzeichnet dadurch**, daß für das Dispergieren des magnetischen Pigments als Dispergierhilfsmittel ein ternäres System bestehend aus:

A: einem Phosphorsäureester der Formel (1)



worin

R<sub>1</sub> = Alkylphenolethoxyradikal der Formel

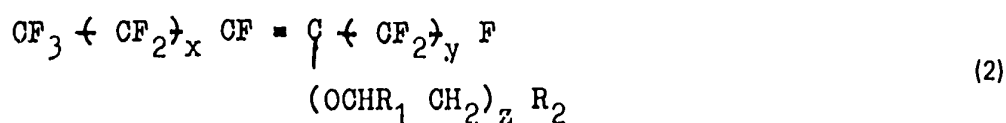


mit m = 4 bis 21

n = 3 bis 20

und R<sub>2</sub> = R<sub>1</sub> oder H und

B: einem Gemisch von Derivaten perfluorierter Olefine der Formel (2)



mit R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>

R<sub>2</sub> = OH, OCH<sub>3</sub>

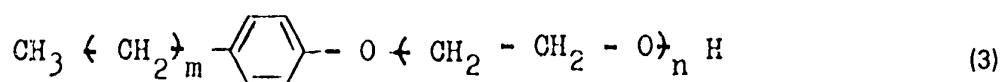
x = 1-14

y = 0-13

x + y ≤ 17

z = 1-15 und

C: einem Alkylarylpolyethylenglykol der Formel (3)



mit m = 4 bis 21

n = 3 bis 20

eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das ternäre System A, B und C im Verhältnis 9:0,2:0,4 bis 1:9:0,28 eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Dispergierhilfsmittel in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 4,5 Gew.-% bezogen auf die Menge eingesetztes Pigment in der Ansatzformulierung des magnetischen Aufzeichnungsmaterials angewendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1-3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das magnetische Pigment mit der Gesamtmenge Dispergierhilfsmittel in einem organischen Lösungsmittel unter Zugabe von Polymerbindemittel in einer Menge von 1-20 Gew.-%, bevorzugt 5-13 Gew.-%, der vorgesehenen Gesamtbindemittelmenge dispergiert wird und anschließend unter Zugabe des Restbindemittels und der Zusatzstoffe, wie Gleitmittel und Antistatika, bis zur Endkorngröße fein dispergiert und die entstandene Dispersion nach Filtration auf einen Träger aufgebracht wird.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von magnetischer Aufzeichnungsmaterialien für die Aufzeichnung von Daten in analoger und digitaler Form 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.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

An hochwertige Magnetschichten, die eine Verbesserung der magnetischen Aufzeichnung ermöglichen sollen, werden Anforderungen in mehrfacher Hinsicht gestellt. Einesteils soll das magnetische Aufzeichnungsmaterial hervorragende mechanische Eigenschaften besitzen, um auch bei Benutzung unter extremen Bedingungen einen langen und störungsfreien Betrieb zu ermöglichen, zum anderen stellen jedoch auch die elektromagnetischen Eigenschaften der Magnetschicht ein wesentliches Kriterium für die Qualität des Aufzeichnungsmaterials dar. Besonders bei Betrieb auf modernen Geräten der Bildinformationsspeicherung sowie für die hochwertige Audio-Aufzeichnung und Audio-Wiedergabe ist es erforderlich, daß die Magnetschichten eine besonders hohe Packungsdichte des magnetischen Materials bei immer dünneren Schichtdicken aufweisen, des weiteren die Oberflächenglätte und die Gleichmäßigkeit der Schicht in hohem Maße verbessert werden. Solche Magnetschichten weisen einesteils einen hohen Anteil an magnetisierbarem Material in der Magnetschicht auf, andererseits besitzen die magnetisierbaren, nadelförmigen Teilchen einen ausgeprägten Ausrichtungsgrad in der Aufzeichnungsrichtung.

Die Erfüllung dieser Anforderungen hängt nicht allein vom verwendeten Magnetpigment und Bindemittel ab, sondern es muß auch den Wirkmöglichkeiten der Hilfsstoffe, verbunden mit einer Verbesserung der Verarbeitbarkeit magnetischer Dispersionen, immer mehr Beachtung geschenkt werden.

Die Dispergierbarkeit der magnetischen Teilchen wird hauptsächlich durch das Zusammenspiel der magnetischen Pigmente mit den Dispergatoren und der Dispersion des polymeren Bindemittels bestimmt, wobei für jedes Magnetmaterial bzw. jede Polymerdispersion geeignete Dispergatoren ermittelt werden müssen.

Als Dispergierhilfsmittel, die bei der Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien 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 Magnetschichten nicht geeignet. Das in neueren Schriften verwandte Rein-Lecithin ist nur mit einem hohen Aufwand erhältlich. Einen Überblick über einen solchen Reinigungsprozeß gibt die DE OS 2728087.

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 Adsorptionenthalpie der Betrag der Adsorptionsehtropie herabgesetzt und für die praktische Anwendung die selektive Wirksamkeit verringert. Die phosphorhaltigen Dispergatoren stellen sich zumeist als Phosphorsäureester dar, die allein oder im Gemisch mit andersartigen Tensiden eingesetzt werden (DE OS 1234234, DE OS 2250384, DE OS 2754783, DE OS 3044770, DE OS 3418673).

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente wie Chromdioxid,  $\gamma$ -Eisenoxid, cobaltdotiertes Eisenoxid, Magnetpigment und Bariumferrit und eine stärkere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche zu erreichen. Die Neigung zur Reagglomeration der Pigmentpartikel soll gleichfalls herabgesetzt werden. Mit einer Verringerung der in das System einzubringenden Mahlarbeit geht dabei einher eine bessere Nutzung der dem Magnetpigment innewohnenden Eigenschaften. Das zeigt sich anwendungstechnisch beispielsweise in einer hohen Packungsdichte und einem ausgeprägten Ausrichtungsgrad der Magnetpartikel in der Aufzeichnungsrichtung, einer geringen Schaltfeldstärkenverteilung und einem niedrigen spezifischen Oberflächenwiderstand sowie einer glatten Bandoberfläche und eines verbesserten Nennflußabstandes.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung, eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente und eine stärkere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche zu erreichen, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropem Material und üblichen Zusatzstoffen und einer Polymerbindemittellösung, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetische und nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichten der magnetischen Partikel mit Hilfe eines Magnetfeldes, Entzug der Lösungsmittel aus der aufgetragenen Schicht und einer geeigneten Oberflächenbehandlung der Magnetschicht geeignete Netzmittel oder Netzmittelkombinationen untereinander als Dispergierhilfsmittel zum Einsatz kommen.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Forderung nach einer wirkungsvolleren Dispergierung der magnetischen Pigmente bei gleichzeitig stärkerer Hydrophobierung der Pigmentoberfläche dann vorteilhaft lösen läßt, wenn erfindungsgemäß beim Dispergieren als Dispergierhilfsmittel ein ternäres System bestehend aus einem Phosphorsäureester der Formel



Für die Zusammensetzung der Dispersion werden die handelsüblichen Produkte der Magnetbandindustrie eingesetzt und für die Verarbeitung die üblichen Methoden angewandt.

Als magnetisch anisotropes Material werden bevorzugt feineilige nadelförmige  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente, cobaltdotierte Eisenoxide, Chromdioxide, Bariumferrite und Metallpigmente zur Anwendung gebracht.

Als Bindemittel für die Magnetschichten kommen die üblichen Polymere, wie Polyurethanelastomere, hydroxylgruppenhaltige Mischpolymerisate, beispielsweise 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 (Benzen, Toluol, Xylen), lineare Ketone (Aceton, Methyläthylketon), 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 Silikonöle, Pflanzenöle, Carbonsäuren und/oder deren Ester als Gleitmittel zugesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten magnetischen Aufzeichnungsmaterialien zeichnen sich insbesondere durch einen hohen Rechteckfaktor und Ausrichtungsquotienten, einen Volumenfüllfaktor, einen niedrigen spezifischen Oberflächenwiderstand, gute Pegelgleichmäßigkeit und einen verbesserten Nennflußabstand aus (s. Tab. 1 und 2).

#### Ausführungsbeispiel

In einem Zahnscheibendisperser als Vordispersieraggregat wird folgendes Gemisch über 2 Stunden angerieben:

	Gewichtsteile
$\text{CrO}_2$	10000
Phosphorsäureester nach Formel (4)	316
Gemisch von Derivaten perfluorierter Olefine nach Formel (5)	64
Nonylphenolpolyglykoether nach Formel (6)	20
Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal	205
1,2-Dichlorethan	16720
Cyclohexanon	3185

Nach dieser Vordispersierphase erfolgt die weitere Dispersierung in einer Rührwerkskugelmühle über einen Zeitraum von 4,5 Stunden bei einem Durchsatz von 15l/min. Nach Abschluß der Feindispersierung erfolgt mit dem Bearbeitungsschritt der Auflackung die Zugabe und Homogenisierung der restlichen Rezepturbestandteile in der magnetischen Dispersion:

	Gewichtsteile
Polyesterurethan	1405
Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal	555
Silikonöl	65
Alkylbenzen	43
1,2-Dichlorethan	10280
Cyclohexanon	1960
1,4-Hydroxybenzen	30

Nach Filtration wird das Dispersionsgemisch auf eine 11  $\mu\text{m}$  starke Polyesterunterlage aufgetragen und zwar in der Weise, daß man nach Entzug der Lösungsmittel und Druck- und Temperaturbehandlung der Magnetbahn eine Schichtdicke um 4,5  $\mu\text{m}$  erreicht. Die Magnetschicht durchläuft in der Beschichtungsmaschine im noch feuchten Zustand ein Magnetfeld, in welchem die Pigmentteilchen entsprechend der Feldlinien ausgerichtet werden.

Die kalandrierte Magnetbahn wird nun auf die gewünschte Bandbreite von 3,81 mm aufgeschnitten. In Abhängigkeit vom eingesetzten Polyesterurethan und zur Verbesserung der Klima- und Hydrolysebeständigkeit der Magnetschicht kann der Dispersion vor ihrem Antrag auf die PETP-Unterlage ein Polyisocyanat in untergeordneter Menge zugesetzt werden. Zum Zwecke der Bewertung der Pegelgleichmäßigkeit wird auf einem definierten Bandstück der zu bewertenden Magnetbandkassette mit Hilfe eines Tongenerators ein 10kHz-Signal aufgezeichnet. Nach 100 Durchläufen des Bandstückes durch ein Sony-Kassettendeck mit einer Geschwindigkeit von 4,76 cm/s wird die Pegelgleichmäßigkeit zur ursprünglichen Aufzeichnung bewertet (siehe Tabelle 1).

Zur Bestimmung des Ausrichtungsquotienten und des Rechteckfaktors wurden entsprechende Bandproben an einem Probenvibrationsmagnetometer vermessen. Der spezifische Oberflächenwiderstand/Fläche wurde an einem Präzisionswiderstandsmeßgerät MR 1 bestimmt. Die aus diesen Meßdaten errechneten Kennwerte sind zusammen mit dem Ergebnis des Volumenfüllfaktors in Tabelle 2 zusammengestellt.

#### Vergleichsbeispiel 1

Die Herstellung des magnetischen Aufzeichnungsträgers erfolgt auf gleiche Weise wie im Ausführungsbeispiel, wobei jedoch die 400 Gewichtsteile Dispersierhilfsmittel Phosphorsäureester nach Formel (4), Gemisch von Derivaten perfluorierter Olefine nach Formel (5) und Nonylphenolpolyglykoether nach Formel (6) durch 350 Gewichtsteile Phosphorsäureester nach Formel (4) ersetzt wurden.

**Vergleichsbeispiel 2**

Auf gleiche Weise wie im Ausführungsbeispiel, wobei jedoch die 400 Gewichtsteile Dispergierhilfsmittel Phosphorsäureester nach Formel (4), Gemisch von Derivaten perfluorierter Olefine nach Formel (5) und Nonylphenolpolyglykoether nach Formel (6) durch 200 Gewichtsteile Alkylphenolethylenglykol nach Formel (6) ersetzt wurden, ist ein Aufzeichnungsmaterial hergestellt worden.

**Tabelle 1**

	$m_{L10} 1 \cdot DL$ (dB)	Pegeländerung durch Abrieb	
		$m_{L10} 100 \cdot DL$ (dB)	$p_{100}$
Vergleichsbeispiel 1	0,4	0,7 Spitze 1,1	-1,0
Vergleichsbeispiel 2	0,6	0,9 Spitze 1,3	-1,6
Ausführungsbeispiel	0,1	0,2 Spitze 0,5	-0,2
Magnetband ORWO Typ 137	0,2	0,3 Spitze 0,7	-0,7

**Tabelle 2**

	$K_A$ $I^*RS \frac{\text{längs}}{\text{quer}}$	$K_A$ $B_R/B_S$	Oberflächen-	Volumen-
			widerstand spez. $\Omega/\text{Fläche}$	füllfakt. VFF (%)
Vergleichsbeispiel 1	3,1	0,88	$4,0 \cdot 10^8$	43,6
Vergleichsbeispiel 2	1,9	0,81	$6,2 \cdot 10^9$	38,4
Ausführungsbeispiel	3,8	0,91	$1,6 \cdot 10^9$	46,4
Magnetband ORWO Typ 137 TGL 15552	2,3	0,84	$0,8 \cdot 10^9$	39,2