



(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 267 588 A1

Ertelt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) G 11 B 5/68

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

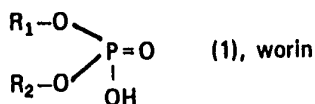
(21) WP G 11 B / 309 827 3 (22) 30.11.87 (44) 03.05.89

(71) VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, Dessau, 4500, DD
 (72) Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Scheffter, Wilfried, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Krüger, Volker, Dipl.-Chem.; Klauß, Renate, Dipl.-Chem.; Hoffmann, Rosemarie, Dipl.-Chem.; Weisflog, Ute, Dipl.-Chem.; Schneider, Christoph, Dr. Dipl.-Chem., DD

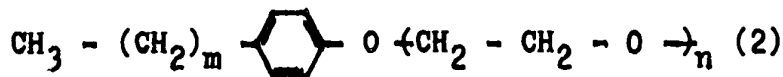
(54) Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern

(55) magnetische Aufzeichnungsträger, Dispersion, Dispergierhilfsmittel, ternäres Gemisch, Phosphorsäureester, Phospholipidkomplex, Alkylarylpolyethylenglykol

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern für die Aufnahme und Wiedergabe von Ton, Bild und Daten, 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 magnetisierbaren Pigmentteilchen durch ein Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht beschrieben, in welchem für das Dispergieren des magnetischen Pigments als Dispergierhilfsmittel ein ternäres Gemisch eines
 A: Phosphorsäureesters der Formel (1)

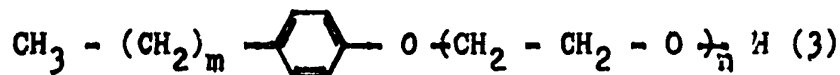


R₁ = Alkylphenoethoxyradikal der Formel (2)



mit m = 4 bis 21
 n = 3 bis 20
 und R₂ = R₁ oder H und

B: Phospholipidkomplexes und
 C: Alkylarylpolyethylenglykol der Formel (3)



mit m = 4 bis 21
 n = 3 bis 20
 eingesetzt wird.

Patentansprüche:

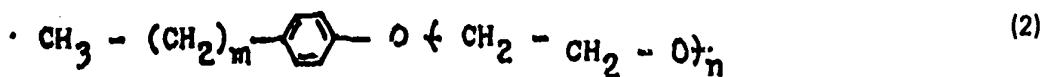
1. Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern aus einer Dispersion von feinteiligem magnetisch anisotropem Material in einer Lösung aus organischem Lösungsmittel, Polymerbindemittel und üblichen Zusatzstoffen, wie Gleitmittel, Dispergierhilfsmittel und Antistatika, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetische und 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 ternäres Gemisch eines

A: Phosphorsäureesters der Formel (1)



worin

R₁ = Alkylphenoylethoxyradikal der Formel (2)



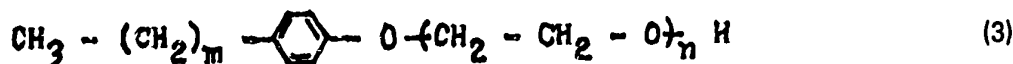
mit m = 4 bis 21

n = 3 bis 20

und R₂ = R₁ oder H und

B: Phospholipidkomplexes und

C: Alkylarylpolyäthylenglykols der Formel (3)



mit m = 4 bis 21

n = 3 bis 20

eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das ternäre Gemisch 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 8,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die Menge eingesetztes Pigment in der Ansatzformulierung des magnetischen Aufzeichnungsträgers 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 0-20 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.
5. Verfahren nach Anspruch 1-4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der magnetischen Dispersion direkt vor der Beschichtung auf eine PETP-Unterlage eine Menge an Polyisocyanat von 2-20 Gew.-%, bezogen auf Gesamtbindemittel, zugesetzt wird.

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 die 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 Oberflächen glatte 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 Wirkungsmöglichkeiten 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 Reinecithin 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 3138270, DE OS 3139297, DE OS 3314301, DE OS 3339244), diese schon allein vom Syntheseweg her komplizierten Verbindungen, stellen auch an die Adsorptionsstellen der Pigmentoberfläche besondere, meist sterisch bedingte Anforderungen.

Damit wird bei gleicher Adsorptionenthalpie der Betrag der Adsorptionsehtropie 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 ar dersartigen Tensiden eingesetzt werden (DE OS 1234234, DE OS 2250384, DE OS 2754883, DE OS 3044770, DE OS 3418673).

Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente wie Chromdioxid, γ -Eisenoxid, cobaltdotiertes Eisenoxid, Magnetpigment sowie Bariumferrit und eine stärkere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche zu erreichen. Die Neigung zur Reagglomeration der Pigmentpartikel soll gleichfalls herabgesetzt werden.

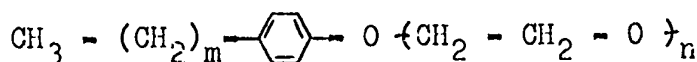
Daraus ergibt sich einerseits eine Verringerung der in das System einzubringenden Mahlarbeit und andererseits für die magnetischen Aufzeichnungsträger eine Qualitätssteigerung durch bessere Nutzung der dem Magnetpigment innewohnenden Eigenschaften. Das zeigt sich anwendungstechnisch beispielsweise in einem hohen Volumenfüllfaktor, einem hohen Rechteckfaktor und Ausrichtungsquotienten sowie einer geringen Schaltfeldstärkenverteilung und einer glatten Sandoberfläche.

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 im Verfahren zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropem Material und üblichen Zusatzstoffen in einer Polymerbindemittelösung, 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 geeignete Netzmittel oder Netzmittelkombinationen untereinander als Dispergierhilfsmittel zum Einsatz kommen. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich magnetische Aufzeichnungsmaterialien mit höherer Qualität herstellen lassen, wenn erfindungsgemäß beim Dispergieren ein ternäres Gemisch eines Phosphorsäureesters der Formel

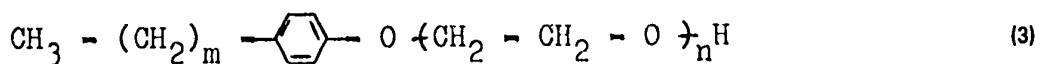


mit $R_1 =$ Alkylphenoethoxyradikal der Formel



mit $m = 4$ bis 21
 $n = 3$ bis 20
 und $R_2 = R_1$ oder H

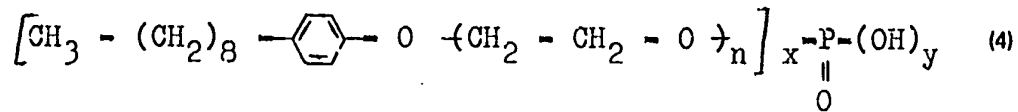
eines Phospholipidkomplexes (2)
 und eines Alkylarylpolyethylenglykols der Formel



mit $m = 4$ bis 21
 $n = 3$ bis 20
 zugesetzt wird.

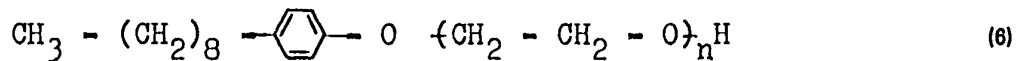
Dieses erfindungsgemäße Dispergierhilfsmittelgemisch wird in der zu dispergierenden Suspension in einer Menge von 0,2 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge magnetisches Pigment eingesetzt. Entsprechend des Anwendungsfalles werden die eingesetzten Stoffe (1), (2), (3) im Verhältnis variiert; 9:0,2:0,4 bis 1:9:0,28.

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



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

Phospholipidkomplexe nach (2) die reich an Phosphatidylcholin und Phosphatidylethanolamin, jedoch weitestgehend frei von flüssigen Klebern, Gehalt an (5) Wasser und unlöslichen Bestandteilen sind und Nonylphenolpolyglykolether nach (3) der Formel



mit $n = 3$ bis 20

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 feinteilige nadelförmige γ - Fe_2O_3 -Pigmente, cobaltdotierte Eisenoxide, Chromdioxide, Bariumferrite und Metallpigmente zur Anwendung gebracht.

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 (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 Gebrauchseigenschaften, 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 Aufzeichnungsträger zeichnen sich insbesondere durch einen hohen Rechteckfaktor und Ausrichtungsquotienten, einen hohen Volumenfüllfaktor, gute Pegelgleichmäßigkeit und verringertem Pegelabfall aus.

Ausführungsbeispiel

In einem Vor-Dispergiertaggregat wird folgendes Gemisch 2 Stunden homogenisiert:

	Gewichtsteile
CrO ₂	1000
Phosphorsäureester nach Formel (4)	39,5
Phospholipidkomplex nach (5)	8,0
Alkylphenolpolyethylenglykol nach (6)	2,5
Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal	21,7
1,2-Dichlorethan	1672
Cyclohexanon	318,5

Nach dieser Vor-Dispergierphase erfolgt die weitere Dispergierung in einer Rührwerkskugelmühle über einen Zeitraum von 3,5 Stunden bei einem Durchsatz von 1,5 l/min. Die weitere Dispergierung erfolgt unter Zugabe der restlichen Rezeptbestandteile:

	Gewichtsteile
Polyesterurethan	140,5
Mischpolymerisat aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylformal	54,3
Silikonöl	6,5
Alkylbenzen	4,3
1,2-Dichlorethan	1028
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 starke Polyesterunterlage aufgetragen und zwar in der Weise, daß man nach Entzug der Lösungsmittel und Druck- und Temperaturbehandlung der Magnetbahn eine Schichtdicke von 4,5 µm 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 des Pegelabfalls und 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 4,76cm/s werden Pegelabfall und Pegelgleichmäßigkeit zur ursprünglichen Aufzeichnung bewertet. Die Prüfdaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Zur Bestimmung des Ausrichtungsquotienten und des Rechteckfaktors wurden entsprechende Bandproben an einem Probenvibrationsmagnetometer vermessen. 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 50 Gewichtsteile Dispergierhilfsmittel, Phosphorsäureester nach Formel (4), Phospholipidkomplex nach (5) und Alkylphenolpolyethylenglykol nach (6) durch 35 Gewichtsteile Phosphorsäureester nach Formel (4) ersetzt wurden.

Vergleichsbeispiel 2

Auf gleiche Weise wie im Ausführungsbeispiel, wobei jedoch die 50 Gewichtsteile Dispergierhilfsmittel, Phosphorsäureester nach Formel (4), Phospholipidkomplex nach (5) und Alkylphenolpolyethylenglykol nach Formel (6) durch 30 Gewichtsteile Phospholipidkomplex nach (5) ersetzt wurden, ist ein Aufzeichnungsträger hergestellt worden.

Tabelle 1

	$m_{L10} 1.DL [dB]$	$m_{L10} 100.DL [dB]$	$\Delta p 100$
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

Tabelle 2

	Rechteckfaktor $i\Phi_{RS}/i\Phi_S$	Ausrichtungsquotient $i\Phi_{RS\parallel}/i\Phi_{RS\text{quer}}$	Volumenfüllfaktor VFF [%]
Vergleichsbeispiel 1	0,88	2,7	41,4
Vergleichsbeispiel 2	0,85	2,5	38,7
Ausführungsbeispiel	0,90	3,0	46,8