(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09D 5/23
C09D 127/06
G11B 5/702

(45) 공고일자 1999년10월15일
(11) 등록번호 10-0225020
(24) 등록일자 1999년07월15일

(21) 출원번호 10-1994-0030705
(22) 출원일자 1994년11월22일
(65) 공개번호 특1995-0014247
(43) 공개일자 1995년06월15일

(30) 우선권주장 8/156438 1993년11월23일 미국(US)

(73) 특허권자 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크날러지 코포레이션 조셉 에스. 바이크
미합중국 코넥티커트 06817 댄버리 오울드 리즈버리로우드 39

(72) 발명자 챨스 버나드 맬론
미합중국 뉴져지 08502 벨르 미드 쉘버른 플레이스 290
클라우디오 페르난도 니콜리니
미합중국 뉴져지 08540 프린스톤 린덴 래인 171
제임스 리챠드 하비
미합중국 뉴져지 08540 브릿지워터 스텔라 드라이브 53

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 유호일

(54) 자기 기록 매체

요약

본 발명은 공중합체성 수지 결합제를 함유하고 자기기록 매체를 제조하는데 사용되는 피복 조성물에 관한 것이다.

당해 공중합체성 수지 결합제는, (a) 비닐 클로라이드, (b)모노에틸렌계 불포화 단량체(예:비닐 아세테이트), (c) 설포 에틸메다크릴레이트 또는 이의 금속염 또는 아민염, (d)하이드록시알킬 아크릴레이트 및 (e) 다른 공단량제와는 상이한, 임의의 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 소정 비율의 공단량체들을 공중합시켜 수득한 공중합체이다.

명세서

[발명의 명칭]

자기 기록 매체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 자기 기록 매체 위에 자기층을 형성하기 위해 사용되는 피복 조성물, 특히 피복 조성물에서 균일하게 분산될 수 있고 자성 물질 입자를 결합시키기에 적합한 결합제 성분으로서 사용되는 수지에 관한 것이다.

자기 기록용 물질은 다년간 각종 산업분야에서 중요한 위치를 점유하여 왔다. 이에 따라, 자기 테이프는 오디오, 비디오, 컴퓨터, 계장설비 및 기타 기록물에서 유용하다. 자기 기록 매체는, 예를 들어. 자기 카드 및 디스크, 릴(reel), 비디오 테이프, 고성능 오디오 테이프, 컴퓨터 테이프 및 플로피 디스그 등을 포함하는 다양한 형태로 사용된다.

자기 기록 매체는 몇가지 상이한 형태로 존재하지만 대부분의 형태는 플라스틱, 종이 또는 금속 기재에 종종 안료로서 지칭되는 자성 입자층이 피복된 형태로 이루어진다. 기록된 정보는 기록 헤드에 의해 자화된 일련의 소형 도메인(domain)으로서 기재에 도포된 자성 안료에 저장된다. 자성 안료 피복층은, 자성 안료 입자 사이에 응집 매트릭스를 제공하여 기재에 이들 입자를 부착시키는 결합제 시스템을 포함한다.

피복장치(예 : 그라비야 롤 피복기)에 의해 자성 피복물을 기재에 도프한 다음,곧 이어서 피복된 기재를 건조되지 않은 층 위에서 안료 입자를 배향시키는 자기 배향 단계로 진행시키는 것이 전형적이다. 이 단계에서, 안료 입자, 전형적으로는 침상 결정의 장축은 자화 방향과 일치하도록 배향된다.

우수한 기록 성능을 성취하기 위해, 자성 피복물은 매우 다양한 특성을 가져야 한다. 바람직하게는 입자 크기가 비교적 균일한 안료 입자가 피복층에서 가능한 높은 비율로 형성되어야 한다. 또한, 종종 광택도로서 평가되는, 피복물 속에서의 안료 입자의 분산도가 가능한 한 높아야 한다. 추가로, 고도로 분산된 안료 입자는 전술한 바와 같이 적합하게 배향될 수 있어야 한다(배향도는 종종 직각도로서 측정된다).

또한. 자성 피복물 또는 자성 필름의 부착성 및 내마모성 역시 높아야한다. 이외에도, 자기 표면의 마찰계수는 헤드 물질에 대해 낮아야 하지만, 핏치(pitch) 롤러 및 캡스턴(capstan) 롤러와 같은 구동 매체에

대해서 충분한 수치를 나타내야 한다.

이와 같이 다양한 요건을 충족시키려면 기본적으로 상충되거나 대립되 특성들이 정교한 균형을 이뤄야 한다. 수년간 상당한 노력이 자기 기록매체의 다양한 특성을 개선시키는데 집중되었다.

본 발명은, 바람직한 분산성 및 자기 특성을 부여할 수 있고 레올러지 특성이 우수한, 자기 기록 매체에서와 같은 미립자 물질의 결합제 시스템이 비닐 클로라이드, 모노에틸렌계 불포화 단량체(예 : 비닐 아세테이트 또는 에틸 아세테이트), 설포에틸 메타크릴레이트 또는 이의 금속염 또는 아민염, 하이드록시알킬 아크릴레이트, 및 다른 공중합체 성분과는 상이한 임의의 하나 이상의 모노에릴렌계 불포화 단량체의 공중합체를 사용함으로써 제공된다.

본 발명은, 제1 단량체성 잔기인 화학식 $-CH_2-CHCl-$의 비닐 클로라이드(a), 바람직하게는 65 내지 95중량%, 제2 단량체성 잔기인, 성분 (a), (c), (d) 및 (e)와 상이한 모노에틸렌계 불포화 단량체(b), 바람직하게는 화학식 $-CH_2-CH(O-CO-CH_3)-$의 비닐 아세테이트, 바람직하게는 3 내지 30중량%, 제3 단량체성 잔기인 설포에틸메타크릴레이트 또는 이의 금속염 또는 아민염(c), 바람직하게는 0.1 내지 5중탕%, 제4 단량체성 잔기인 하이드록시알킬 아크릴레이트(d), 바람직하게는 0.1 내지 25중량% 및 임의로, 제5 단량체성 잔기인, 성분 (a), (b), (c) 및 (d)와 상이한 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체(e), 바람직하게는 약 0 내지 20중량%를 포함하는 공중합체성 수지(A) 및 비히클로서의 공중합체성 수지에 분산된 가성 입자(B)를 유기 용매 중에 용해되거나 분산된 형태로 포함하는, 자기 기록 매체용 자성 피복 조성물에 관한 것이다.

본 발명은, 자성 피복 조성물 중의 자성 미립자를 균일하게 분산시키고 견고하게 결합시키기에 적합한 경제적인 중합체성 수지를 제공한다. 또한 본 발명은 상술한 수지를 자성 입자의 결합제로서 사용함으로써 기재 필름의 표면 위에 자성층을 형성시키기 위한 피복 조성물도 제공한다.

자기 기록 매체용 피복 조성물에서 자성 입자의 결합제로서 본 말명에 의해 제공되는 중합체성 수지는, 비닐 클로라이드(1), 모노 에틸렌계 불포화 단량체(예 : 비닐 아세테이트 또는 에틸 아크릴레이트) (2), 설포에틸메타크릴레이트 또는 이의 금속염 또는 아민염(3), 하이드록시알킬 아크릴레이트(4) 및 임의로 다른 공중합체 성분과는 상이한 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체(5)를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합시킴으로써 형성된 공중합체 수지이다.

당해 공중합체 수지는, 제1단량체성 잔기인 화학식 $-CH_2-CHCl-$의 비닐 클로라이드(a), 제2 단량체성 잔기인 모노에딜렌계 불포화 단량체(b), 바람직하게는 화학식 $-CH_2-CH(O-CO-CH_3)-$의 비닐 아세테이트, 제3 단량체성 잔기인 설포에틸메타크릴레이트 또는 이의 금속염 또는 아민염(c), 제4 단량체성 잔기인 하이드록시알킬 아크릴레이트(d) 및, 임의로. 제5 단량체성 잔기인, 성분 (a), (b), (c) 및 (d)와는 상이한 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체(e)를 포함하는 단량체성 잔기로 구성된다. 이들 단량체성 잔기의 중량비는 (a) 65 내지 95%,(b) 3 내지 30%,(c) 0.1 내지 5%,(d) 0.1 내지 25% 및 (e) 0 내지 20%가 바람직하다. 또한 공중합체의 평균 중합도는 200 내지 800의 범위인 것이 바람직하다.

당해 중합체성 수지는, 자성 분말의 높은 충전성 뿐만 아니라 수지 속에서의 자성 입자의 높은 분산성의 측면에서, 자성 피복층의 매트릭스로서 매우 유리하다. 또한, 중합체성 수지는 통상적으로 자성 피복층의 매트릭스 수지로서 사용되는 폴리우레탄 수지 등과 완전히 혼화가능하기 때문에. 본 발명의 피복 조성물은 상술한 중합체성 수지만을 사용하는 방법 뿐만 아니라 기타 통상적인 수지의 특성을 개선시킬 목적으로 이들과 혼합하여 사용하는 방법으로 제조될 수 있다. 추가로, 본 발명의 피복 조성물은 사용하는 동안의 내구성 및 시간 경과에 따른 열안정성과 관련이 있는 실용성 및 자기 특성 둘 다 우수하다.

본 발명의 중합체성 수지는 상술한 단량체들의 혼합물을 공중합시켜 평균 중합도가 200 내지 800인 공중합체를 제공힘으로써 수득된다. 본 발명의 중합체성 수지는,제1 단량체성 잔기인 화학식 $-CH_2-CHCl-$의 비닐 클로라이드(a) 65 내지 95중량%, 제2 단량체성 잔기인, 성분 (a), (c), (d) 및 (e)와는 상이한 모노에틸렌계 불포화 단량체(b) 3 내지 30중량%, 바람직하게는 화학식-$CH_2-CH(O-CO-CH_3)-$의 비닐아세테이트,제3 단량체성 잔기인 설포에틸메타크릴레이트 또는 이의 금속염 또는 아민염(c) 0.1 내지 5중량%, 하이드록시알킬 아크릴레이트 단량체성 잔기(d) 0.1 내지 25중량% 및 하나 이상의 기타 단량체성 잔기, 즉 성분 (a), (b), (c) 및 (d)와는 상이한 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체(e) 0 내지 20중량%를 포함하는 단량체성 잔기로 구성된다.

제1 단량체성 잔기, 즉 비닐 클로라이드로부터 유도된 잔기는, 일반적으로 자기 기록 매체 등에서 결합제 수지로서 적절한 작용을 하는데 필요한 기계적 특성의 적정치를 결정하는 주요 성분이다. 따라서, 비닐 클로라이드를 수지의 필수적인 특성을 제공하기에 충분한 양으로 사용하는 것이 바람직한데, 여기서 필요한 특성은 수지의 Tg를 기준으로 하여 적절하게 결정할 수있다.

일반적으로, 본 발명의 수지의 Tg가 40℃이상, 바람직하게는 약 50℃이상, 보다 바람직하게는 약 70℃ 이상이 되도록 하기에 충분한 양으로 비닐클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 비닐 클로라이드의 함량이 약 70중량% 이상인 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게 약 80 내지 약 90중량%의 비닐 클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다. 비닐 클로라이드의 함량이 약 90중량%를 초과하면 통상적인 용매 중에서의 용해도가 불충분할 수 있다. 당해 단량체성 잔기의 중량비가 너무 낮으면, 당해 피복 조성물로부터 형성된 피복층이 기계적 특성면에서 다소 불량해질 수 있다. 이의 중량비가 너무 높으면, 유기 용매 중에서의 중합체성 수지의 용해도가 감소되어 피복 조성물의 제조가 어려워진다.

제2 단량체성 잔기로서 적합한 모노에틸렌계 불포화 단량체에는, 예를들면, 카복실산의 비닐 에스테르[예 : 비닐 아세데이트 및 비닐 프로피오네이트], 비닐 에테르[예 : 메틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르 및 세틸 비닐 에테르] : 비닐리덴 할라이드[예 : 비널리덴 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드] : 불포화 카복실산[예 : 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 및 이타콘산] : 불포화 카복실산 무수물[예 : 말레산 무수물] : 불포화 카복실산의 에스테르[예 : 디에틸 말레에이트, 부틸벤질 말레에이트, 디메틸 이타코네이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트 및 라우-릴(메트)아크릴레이트] : 불포화 니트릴

[예 : (메트) 아크릴로니트릴], 및 방향족 비닐 화합물[예 : 스티렌, α-메틸스티렌 및 p-메릴스티렌]이 포함된다. 제2 단량체성 잔기의 중량비는 3 내지 30중량%의 범위이어야 한다. 모노에릴렌계 불포화 단량체의 중량비가 너무 크면, 당해 피복 조성물로부터 형성된 피복층의 기계적 강도와 열안정성이 저하되어 이로부터 제조된 자기 기록 매체의 내구성에 영향을 미친다.

제3 단량체성 잔기는 유리 산 형태이거나 금속원자 또는 아민과의 염형태인 설포에틸메타크릴레이트이다. 당해 단량체성 잔기는 피복 조성물 속의 자성 입자의 분산성을 증진시키는데 기여한다. 이와 관련해서,이의 중량비는 0.1중량% 이상이어야 하는데, 중량비가 5%. 이상으로 과도하게 높더라도 특별한 잇점이 있는 것은 아니다. 이러한 유형의 단량체성 잔기는 설포에틸메타그릴레이트. 또는 에틸렌계 불포화 중합체성 그룹과 설폰산 그룹인 SO_3X[여기서 X는 수소원자, 금속(알칼리 금속)원자 또는 양성자화 아민이다]를 갖는 설포에틸메타크릴레이트의 유도체를 공중합시킴으로써 당해 중합체성 수지에 혼입될 수 있다. 적합한 설포에틸메타크릴레이트 단량체 또는 이의 유도체의 예에는 다음 일반식의 화합물이 포함된다.

$CH_2=C(CH_3)-CO-O-C_2H_4-SO_3X$

상기식에서, X는 수소원자, 알칼리 금속(예 : 나트륨 및 칼륨) 또는 양성자화 아민이다.

제4 단량체성 잔기는 하이드록시알킬 아크릴레이트이다. 적합한 하이드록시알킬 아크릴레이트에는, 예를 들면, 하어드록시에틸 아크릴레이트 및 하이드록시프로필 아크릴레이트 등이 포함된다. 당해 단량체성 잔기는 피복조성물 중의 자성 입자의 분산성, 기타 수지와의 혼화성 및 가교결합성을 증진시키는데 기여한다. 제4 단량체성 잔기의 중량비는 0.1 내지 25중량%의 범위이어야 한다.

본 발명의 중합체성 수지에 임의로 사용될 수 있는 제5 단량체성 잔기인, 성분 (a), (b), (c) 및 (d)와는 상이한 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체에는, 예를 들면, 카복실산의 비닐 에스테르[예 : 비닐 프로피오네이트], 비닐 에테르[예 : 메틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르 및 세틸 비닐 에테르] : 비닐리덴 할라이드[예 : 비닐리덴 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드], 불포화 카복실산[예 : 아크릴산, 매타크릴산, 말레산 및 이타콘산],불포화 카복실산 무수물[예 : 말레산 무수물], 불포화 카복실산의 에스테르[예 : 디에틸 말레에이트, 부틸벤질 말레에이트, 디메털 이타코네이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에릴(메트) 아크릴레이트 및 라우릴(메트)아크릴레이트], 불포화 니트릴[예 : (메트)아크릴로니트릴], 및 방향족 비닐 화합물[예 : 스티렌, α-메틸스티렌 및 p-메틸스티렌]이 포함된다. 임의의 단량체성 잔기의 중량비는 0 내지 20중량%의 범위일 수 있다.

상술한 공단량체를 공중합시켜 수득한 공중합체성 수지의 평균 중합도 바람직하게는 200 내지 800의 범위이어야 한다. 이의 평균 중합도가 너무 작으면, 공중합체를 사용하여 제형화한 조성들로 이루어진 자성 피복층을 갖는 자기 기록 매체에 충분히 높은 기계적 강도 및 내구성이 부여될 수 없다. 이의 평균 중합도가 너무 크면, 바람직한 농도의 공중합체를 사용하여 제형화한 피복 조성물의 점도가 증가되어 피복 조성물의 작업성에 악영향을 미칠 수 있다.

공단량체의 공중합 반응은 현탁 중합, 유액 중합, 용액 중합 및 벌크중합 등을 포함하는 임의의 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 공중합체중의 비닐 아세테이트 잔기는, 경우에 따라, 비닐 프로피오네이트 또는 저급 카복실산의 기타 비닐 에스테르로 대체될 수 있다.

바람직하게는 통상적인 용액 중합을 이용하여 다음에 논의되는 바와같이 본 발명의 결합제 수지를 형성시킨다. 마찬가지로, 통상적인 현탁 중합 또는 유액 중합과 같은 기타 중합법도 이용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 수지의 제조에 사용되는 방법은 요하지 않으며, 이러한 기술은 당해 분야의 숙련가에게 쉽게 이해될 것이다. 적합한 제조기술은, 예를 들면, 미국특허 제3,755.271호에 나타나 있다.

일반적으로, 설명을 위한 실시예로서, 본 발명의 수지는 사용된 각종 성분용 용매 뿐만 아니라 생성된 수지용 용매를 사용하는 용액 중합에 의해 제조될 수 있다. 적합한 용매에는, 예를 들면, 통상적인 에스테르 용매(예 : 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 이소프로필 아세테이트 등) 이외에도 케톤 용매(예 : 아세톤, 메릴 에틸 케톤, 메틸-n-부틸케톤 및 메틸 이소프로 필케톤 등)가 포함된다.

중합반응은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 전형적으로, 용매/단량체의 비는 목적하는 분자량에 따라 약 0.3/1 내지 약 4/1의 범위이다. 온도는 반응속도 및 목적하는 수지 분자량에 따라 약 35 내지 약 80℃의 범위일 수 있다. 오일 가용성인 임의의 유리 라디칼 촉매가 단량체의 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 3.0%의 양으로 사용될 수 있다. 적합한 촉매의 예는 디벤조일 피옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 아조비스부티로니트릴 및 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트를 포함한다. 당해 시스템 성분들의 증기압보다 높은 압력이 사용될 수 있는데, 약 30 내지 100psi의 압력 이 전형 적이다.

임의의 기재 또는 기판이 사용될 수 있으며. 대부분의 경우, 특정 용도에 따라 특정 기판이 선택된다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 및 폴리프로필렌 필름은 자기 기록 매체용 기재 물질로서 광범위하게 사용된다. 내열성의 비중이 큰 경우에는 폴리이미드 필름, 폴리애미드 필름 또는 폴리아릴에테르 필름 등이 사용될 수 있다. 박층 기재로서의 폴리에스테르 필름은 종종 일축 배향 또는 이축 배향시킨 후 사용된다. 마찬가지로, 습윤성 및 부착성을 증진시키는 데에 필름을 예비처리하는 것이 유리할 수 있는 것으로 익히 공지되어 있다.

자성 입자는 통상적인 자기 기록 매체 기술 분야에 공지된 유용한 임의의 입자일 수 있다. 대표적인 예에는, 침상 또는 입상 r-Fe_2O_3, Fe_3O_4,Co-도핑된 r-Fe_2O_3, Co-도핑된 r-Fe_2O_3-Fe_3O_4 고용체, Co계 화합물 흡착된 r-Fe_2O_3, Co계 화합물 흡착된 Fe_3O_4 (여기에는. 당해 화합물들 자체와 r-Fe_2O_3 사이의 중간 상태로 산화된 화합물들도 포함됨) 및 침상 CrO_2가 포함된다. (본원에서 사용되는 용어 Co계 화합물은, 자성 입자의 보자력을 개선시키는데 있어서 코발트의 자기 이방성이 이용될 수 있는 산화코발트, 수산화코발트, 코발트 페라이트, 코발트 이온-흡착물 등을 의미한다.) 또한, 자성 입자는 육각형 또는 침상 스트론튬 또는 바륨 페라이트일 수 있다. 또한, 자성 입자는 Co, Fe-Co 또는 Fe-Co-Ni 등과 같은 강자성으로 유지시킬 금속원자 또는 합금일 수 있다. 이러한 자기 미립자는, 출발 물질을 환원제 (예 : $NaBH_4$)로 습식 환원시키는 방법, 산화철 표면을 Si 화합물로 처리한 다음 수소 기체 등으로 무수 환원시키는 방법 및 저압 아르

곤 기류 중에서 진공 증발시키는 방법을 포함하는 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 단결정성 바륨 페라이트의 미립자가 또한 사용될 수 있다. 미세한 자기 분말은, 생성된 자기 기록 매체의 적용 분야에 따라 침상 또는 입상 입자 형태로 사용된다.

일반적으로, 피복층 중에 비교적 다량의 자성 입자를 사용하는 것이바람직하다. 따라서, 피복층의 진형적인 조성물에는 피복층의 중량을 기준으로 하여 약 65 또는 70 내지 약 85 또는 90%의 자성 입자가 포함된다. 공지된 바와 같이, 비교적 균일한 크기의 안료 입자를 ,사용하는 것이 바람직하고, 전형적으로 사용되는 장축이 약 0.4μ 이하인 입자를 사용한다.

피복층의 나머지 조성에는 경화수지(전형적으로는, 탄성 중합체), 임의의 분산제, 임의의 가교결합제 및 임의의 보조제를 포함하는 결합제 시스템이 포함된다. 사용되는 본 발명의 수지에 따라, 분산제 양을 최소화하거나 심지어 분산제를 사용하지 않을 수 있다.

그러나, 이론적으로는, 안료 입자 이외에, 본 발명에 따른 유일한 추가의 필수성분은 경화 수지 자체이다. 그러나, 전형적인 피복층은 종종 특정 최종 용도 적용에 따라 결정되는 추가 성분을 포함한다. 전형적인 조성물에서 사용되는 안료 입자의 함량으로로부터 명백한 바와 같이, 피복층의 나머지 성분은 일반적으로 피복층의 약 10 도는 15 내지 30 또는 35%를 차지한다.

상술한 특정 공중합체를 자성 입자의 비히클로서 사용함으로써 자성피복 조성물을 제조하는 방법에 있어서, 공중합체성 수지는 자기 기록 매체의 제조시 소량, 예를 들면, 50중량% 이하로 통상적으로 사용되는 기타 중합체성 수지와 함께 혼합하여 사용될 수 있다. 이러한 혼합 용도로 적합한 중합체성 수지의 예에는 폴리우레탄 수지, 니트로 셀룰로즈, 에폭시 수지, 폴리아미드 수지 멎 페놀계 수지 뿐만 아니라 아크릴산 에스테르와 메타크릴산에스테르, 스티렌, 아코릴로니트릴, 부타디엔, 에틸렌, 프로필렌, 비닐리덴클로라이드, 아그릴아미드 및 비닐 에테르 등의 중합체 및 공중합체가 포함되며, 이 중에서는 폴리우레탄 수지와 니트로셀룰로즈가 특히 바람직하다.

바람직한 양태에서, 결합제 시스템은 일반적으로 바람직하게는 목적하는 탄성 등을 피복층에 제공하기에 충분한 함량의 탄성 중합체를 포함한다.

이러한 목적에 적합한 다수의 탄성중합체가 공지되어 있으며 이용될 수 있다. 폴리에스테르 우레탄은 종종 고성능 응용 분야에 바람직하다. 적합한 물질이 시판중이다. 이들 물질은 일반적으로 폴리에스테르 폴리올을, 단쇄 디올 및 이소시아네이트의 반응 생성물일 수 있다. 이들 수지는 인성 및 내마모성이 우수하다.

다양한 폴리이소시아네이트 가교결합제가 공지되어 있고 사용 가능하다. 전형적으로, 중합체성 폴리이소시아네이트가 사용된다. 일례로서, 중합체성 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 부가물이 사용하기에 적합하다. 사용되는 가교결합제의 양은 조성물에서 비닐 클로라이드 공중합체와 폴리우레탄의 함량의 약 1 내지 약 25중량%가 전형적이다.

폴리이소시아네어트 가교결합제는 자기 기록 매체 조성물에 전형적으로 사용되어 경도, 인장강도 및 유리전이 온도 등과 같은 특성을 개선시킨다. 본 발명에 떠른 중합체가 이소시아네이트에 대해 반응성일 것으로 생각되는 그룹은 함유하지 않기 때문에, 이들 중합체를 함유하는 조성물에서 유사한 개선점이 발견된다는 것은 놀라운 일이다. 특정 이론이나 매카니즘에 근거하는 것은 아니나, 이소시아네이트의 일정부분 이상이 물과 반응하여 아민을 형성한 다음 다른 이소시아네이트와 반응하여 상호침입 망상 구조를 형성하는 것으로 사료된다. 이와 같이 상호침입 망상 구조는 본 발명의 자기 기록매체 조성물에 의해 나타나는 특성 개선에 부분적으로 기여한다.

공지된 바와 같이, 때로는 다양한 보조제가 자성 피복층에 사용된다. 이러한 첨가제는 공지되어 있고, 필요하다면, 특정 적용분야에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 기본적으로, 비히클로서의 중합체성 수지 중의 자성 입자의 균일한 분산액인, 본 발명의 자성 피복 조성물은 추가로 윤활제, 분산조제, 부식방지제, 대전방지제, 군전제, 내마모제 및 필름 강화제 등을 포함하는, 자성 피복 조성물에 통상적으로 사용되는 각종 공지된 침가제를 각각 소정량으로 혼합시켜 사용할 수 있다. 자성 피복 조성물은 피복 과정에 적합한 충분한 점도 또는 농도를 부여하기 위해 유기 용매로 희석시킬 수 있다. 적합한 유기 용매의 예에는 메틸 에틸 케톤, 매틸 이소부틸 메튼 및 톨루엔 등이 포함된다.

본 발명에 따라. 자성 피복층에 사용된 본 발명의 수지는 필요한 피복물의 분산 특성 및 배향 특성을 부여할 뿐만 아니라 경화 수지로서도 작용한다. 다른 경화 수지를 사용할 필요는 없지만, 경우에 따라. 본 발명의 수지혼화성 경학 수지와 함께 사용되어 바람직한 자성 피복층을 제공한다.

본 발명에 따라, 본 발명의 수지를 사용하면 분산성 및 배향 특성이 개선된다. 그러나. 경우에 따라, 기타 통상적인 분산제가 사용될 수 있다.

일반적으로 자기 기록 매체는 충분히 휘발성인 비히클 중에 결합제 시스템을 용해시켜 자성 미립자의 피복 가능한 분산물을 제공함으로써 제조될 수 있다. 이어서, 분산물은 기판 위에 피복시켜 피복물을 제공할 수 있다. 자기 기록 매체는 당해 분야의 문헌에 기재되어 있는 방법에 의해 제조될 수있다[참조: S. Tochihara, Magnetic Coatings and Their Applications in Japan, Progress in Organic Coatings, 10 (1982), pages 195 to 204].

상술한 방법으로 제조한 본 발명의 자성 피복 조성물은 합성 수지(예 : 폴리에스테르, 폴리올레핀, 셀룰로즈 아세테이트 및 폴리 카보네이트 등) 및 비자성 금속(예 : 알루미늄 및 세라믹)을 포함해서 특별한 제한없이 각종 물질로 이루어진 필름, 테이프, 시이트, 호일, 플레이트 등의 형태의 기판의 표면에 피복시킬 수 있다. 본 발명의 자성 피복 조성물을 사용하는 피복 과정은, 자기 기록 매체의 제조시 통상적으로 사용되는 임의의 공지된 방법을 수행한 다음, 고성능 자기 기록 매체에 요구되는 피복된 표면의 평활도를 개선시키기 위한 표면 처리(예 : 캘린더링)를 수행할 수 있다.

본 발명의 수지를 사용하면 자기 기록 매체의 특성이 크게 개선되고 본 발명은 이러한 적용과 관련되어 기술되어 있기만, 이러한 수지는 이의 특성이 바람직하게 이용될 수 있는 다른 특정한 적용 분야서 분산

제 및/또는 경화 수지로서 사용될 수도 있다. 예를 들면, 내식성 등이 요구되는 여러 적용분야에서 통상적인 아연이 다량 함유된 피복물이 유용하다. 이러한 조성물은 높은 비율의 아연 입자(조성물의 85 내지 90중량% 이상)와 수지를 공지된 임의의 성분[예 : 침전방지제, 증점제 및 워터 스캐빈저 (waterscavenger)]와 함께 포함하는 것이 전형적이다. 아연이 다량 함유되어 있는 피복물 및 기타의, 안료가 침가된 투명 피복물을 위해, 본 발명의 모든 수지 분산성을 향상시킴으로써 기판에 대한 부착성을 개선시켜야 한다. 따라서, 본 발명의 수지는 이러한 피복물과 함께 용이하게 사용될 수 있다.

다음에, 공중합체성 수지의 제조방법과 자기 기록 매체를 제조하기 위한 공중합체성 수지의 사용 방법을 제시하기 위한 특정 실시예에 의해 본 발명이 보다 상세하게 기술될 것이다.

[실시예]

다음 실시예는 본 발명을 나타내는 것이지만 이에 한정되지는 않는다. 사용된 출발 물질, 사용된 약어, 평가되는 대조용 수지, 사용되는 중합법, 자기 기록 매체 조성물의 제조방법 및 실시예에서 사용되는 평가법은 다음과 같다.

[사용되는 약어]

다음 약어들이 다음 실시예에서 사용된다 :

VCI - 비닐 클로라이드

VAc - 비닐 아세테이트

SEM - 설포에틸메타크릴레이트

HPA - 하이드록시프로필 아크릴레이트

HPMA - 하이드록시프로필 메타크릴레이트

AMPS - 1-아크릴아미도-2-메 틸프로판설폰산의 나트륨염

TPU - 모르탄(Morthane) CA-236으로서 일리노이주 시카고의 모르톤

인터내셔날(Morton International)이 시판하는 열가소성 폴리우레탄.

[중합 과정]

[비닐 클로라이드 공중합체]

비닐 클로라이드 공중합체를 스텐레스강 교반 탱크 반응기애세 연속 용액 중합 반응을 통해 제조한다. 용매 뿐만 아니라 비닐 클로라이드 및 사용되는 기타 단량체들을 예비 혼합하여 반응기에 연속적으로 공급한다. 또한, 유리 라디칼 개시제와 디이소프로필퍼옥시디카보네이트를 아세톤 용액으로서, 일정한 전환율을 유지하는데 필요한 속도로 연속적으로 공급한다. 생성물 용액을 반응기로부터 연속적으로 회수한다. 반응기 중의 온도는 50 내지 60℃로 유지하면서 압력은 90 내지 110psi로 유지한다. 생성물 용액에서 미반응 비닐 클로라이드 단량체를 스트립핑(stripping)시킨다. 이어서, 중합체를 이소프로판올/물 혼합물로 침전시켜 용액으로부터 회수하여 여과시킨 다음, 유동상 건조기에서 건조시킨다.

[자기 매체 조성물의 제조방법]

조성물은, 하기의 표 I의 비닐 수지 18.25g을 메틸 에틸 케톤/톨루엔/사이클로헥사논 용매 혼합물(혼합비율 : 45/30/25) 285g과 예비 혼합시킨 다음 마그네타이트[자성 안료인 베이페록스(Bayferrox PK 5143) M, 펜실바니아주 피츠버그 소재의 마일스 인코포레이티드(Miles Inc.)] 152g을 첨가하여 제조한다. 혼합물을 약 10 내지 15분 동안 공기 교반기로 균일하게 혼합한 후, 생성된 슬러리를 유리 비이드 1.3㎜로 충전된 하도제 SME RE II Mill에 가하고 45분 동안 분쇄한다. TPU를 소성물에 가하고, 메틸 에틸 케톤/톨루엔/사이클로헥사논의 용매 혼합물(45/30/25)중의 20% 용액 60.8g을 사용한다. 이어서. 조성물을 30분 동안 분쇄한다.

[비닐 클로라이드 고중합체의 평가]

[고유 점도]

이는, ASTM D-1243에 따라 측정한다.

[자기 매체 평가]

[점도]

이는. 브룩필드 RVF 점도계로 20rpm의 속도에서 4번 스핀들을 사용하여 측정한다.

[광택도]

이는, 유리 위에 당해 조성물을 1mil로 드로다운(drawdown)시키고 공기 건조시킨 다음, 60° 광택측정기로 광택도를 측정하여 평가한다.

기타 자기 측정방법은 3,000 또는 · 5,0000e로 인가된 자기장에서 LDJ 모델 7000A B-H 측정기[제조원 : 미시간주 트로이 소재의 엘디제이 인코포레이티드(LDJ Inc.)]를 사용하여 수행한다. 자기 측정용 샘플은, 마일라(Mylar) 기판상에 3mil로 습윤 드로다운시켜 피복시킨 다음 마일라 기판을 자석을 가로지르도록 밀어 자기입자를 배향시킴으로써 제조한다.

2x2in의 배향된 피복물 샘플을 사용하여 자성을 측정한다.

[스위칭 필드 분포(switching field distribution)]

이는, 미분 자기 이력 루프(differentiated hysteresis loop)의 중간 높이에서의 폭을 측정하여 이 값을 보자력으로 나눔으로써 측정한다.

[배향비]

이는, 바람직한 (배향) 방향의 잔류 자속 밀도를 피복평면에서 관측되는 바람직한 (배향) 방향과 수직방향인 잔류 자속 밀도로 나눈 비로서 측정한다.

[직각 비]

자기 직각도 또는 자기 직각 비는 최대 자기 유도(Bm)에 대한 잔류 자기 유도(Br)의 비로서 측정한다.

[실시예 1 및 대조 실시예 A와 B]

상술한 중합 과정을 사용하여, 다음의 표 1에 나타낸 조성 (중량%)과 점도를 갖는 비닐 클로라이드 공중합체를 제조한다

[표 I]

	실시예 1	대조실시예 A	대조실시예 B
조성			
비닐 클로라이드(VCl)	12	82	82
비닐 아세테이트(VAc)	3.8	3.8	3.8
하이드록시프로필 아크릴레이트(HPA)	13	--	13
하이드록시프로필 메타크릴레이트(HPMA)	--	13	--
설포에틸메타 크릴레이트(SEM)	1.2	1.2	--
1-아크릴아미도-2-메틸 프로판설폰산의 나트륨염 (AMPS)	--	--	1.2
특성			
고유 점도	0.30	0.30	0.44

대조실시예 B의 공중합체를 실온에서 아세톤 중의 20 내지 25%의 고체를 함유하는 용액으로서 보관한다. 수일 이내에 육안에 뚜렷하게 헤이즈가 나타나기 시작한다.용액 중에서 50일이 경과한 후, 침전물이 보관 용기의 바닥에 형성된다. 침전물을 수거하여 분석한 결과,1-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산의 나트륨염(AMPS)의 가수분해생성물인 β,β-디메틸타우린[H_3N-C(CH_3)$_2$-CH_2-SO_3]으로 밝혀졌다. 용액으로부터 중합체를 회수하여 1-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산의 나트륨염(AMPS)을 분석 한다. 이때의 함량은 초기에 용액 중에 투입할 때의 함량의 약 20% 미만인것으로 밝혀졌다.

이는, 1-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산의 나트륨염(AMPS) 분자가 용액 중에서 분해되어 β,β-디메틸타우린을 생성시킴을 나타낸다. 설포에틸 메타크릴레이트를 함유하는 실시예 1 및 대조실시예 A의 공중합체는 용액 중에서 전혀 분해되지 않는다.

실시예 1 및 대조실시예 A의 공중합체를 열비중계로 분석하여 각각의 분해 온도를 측정한다. 두 가지 공중합체가 모두 200 내지 400℃에서 중량 손실이 크고, 400 내지 600℃에서는 중량 손실이 보다 적다. 대조실시예 A의 공중합체는 150 내지 260℃에서 추가로 약 10%의 중량이 손실된다. 따라서, 실시예 1의 공중합체의 열안정성이 더 우수하다.

자기 기록 매체 조성물 및 자기기록 매체는 상술한 조성물 제조으로 표 1의 특정 수지를 사용하여 제조한다. 이의 특성은 다음의 표II에 나타내었다.

[표 II]

	60° 광택도	직각 비	스위칭 필드 분포	배향 비	점도 (cps)
실시예 1의 수지로부터 제조된 자기 기록 매체	90	0.86	0.41	1.77	2700
실시예 A의 수지로부터 제조된 자기 기록 매체	84	0.83	0.46	1.61	2500

위의 결과로부터, 실시예 1의 공중합체가 대조실시예 A의 공중합체보다 우수한 마그네타이트 안료용 분산 수지임을 알 수 있다.

본 발명이 상기 특정 실시예에 의해 설명되기는 했지만 이에 의해 제한받지는 않으며, 오히려 본 발명은 상술한 바와 같은 일반적인 영역을 포함한다. 각종 변형 및 실시양태가 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

제1 단량체성 잔기인 일반식 $-CH_2-CHC1-$의 비닐 클로라이드(a) 65 내지 95중량%, 제2 단량체성 잔기인, 성분(a), (c) 및 (d)와는 상이한 모노 에릴렌계 불포화 단량체(b) 3 내지 30중량%, 제3 단량체성 잔기인 설포에틸메타크릴레이트 또는 이의 금속염 또는 아민염(c) 0.1 내지 5중량% 및 제4 단량체성 잔기인 하이드록시알킬 아크릴레이트(d) 0.1 내지 25중량%를 포함하는 공중합체성 수지(A)와, 비히클로서의 공중합체성 수지(A)에 분산된, 침상 또는 입상 r $-Fe_2O_3$, $Fle_3 0$, Co-도핑된 r $-Fe_2O_3$, Co-도핑된 r $-Fe_2O_3-Fe_3O_4$ 고용체, Co계 화합물 흡착된 r $-Fe_2O_3$, Co계 화합물 흡착된 Fe_3O_4(여기에는, 당해 화합물들 자체와 r $-Fe_2O_3$ 사이의 중간 상태로 산화된 화합물들도 포함됨). 침상 CrO_2, 육각형 또는 침상 스트론튬 또는 바륨 페라이트. Co, Fe-Co, Fe-Co-Ni 또는 단결정성 바륨 페라이트의 미립자로부터 선택된 자성 입자(B)를, 자성 입자(B), 100중량부를 기준으로 하여 고중합체성 수지(A) 8 내지 30중량부가 되도록, 유기 용매에 용해시키거나 분산시킨 형태로 포함하는, 자기 기록 매체용 자성 피복 조성물.

청구항 2

기판(1) 및, 기판 위에 도포된 경화된 결합제 시스템(2-1)과 자성 입자(2-2)를 포함하는 자기 기록층(2)[경화된 결합제 시스템은 제1항에 따르는 공중합체성 수지(A)를 자기 기록층의 분산성을 향상시키는 양으로 포함한다]을 포함하는 가기 기록 매체.

청구항 3

제1항에 있어서, 제2 단량체성 잔기인 모노에틸렌계 불포화 단량체(b)가 비닐 아세테이트 또는 에틸 아트릴레이트인 자성 피복 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 제3 단량체성 잔기인 설포에틸메타그릴레이트 잔기(C)의 일반식이 $CH_2=C(CH_3)-CO-O-C_2H_4-SO_3X$(여기서 X는 수소 알칼리 금속 또는 양자화된 아민이다)인 자성 피복 조성물.