



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **250 602 A1**

4(51) G 11 B 5/68

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 11 B / 276 356 4 (22) 15.05.85 (44) 14.10.87

(71) VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, PSF 163, Dessau, 4500, DD
(72) Krüger, Volker, Dipl.-Chem.; Schefter, Wilfried, Dipl.-Chem.; Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Moser, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern

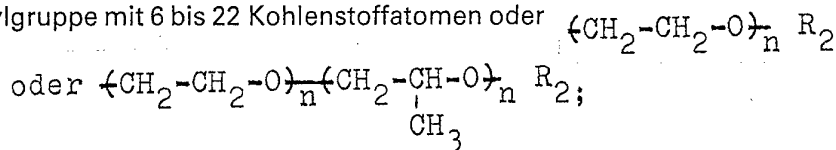
(57) Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern aus einer Dispersion von feinteiligem magnetisch anisotropem Material unter Zuhilfenahme der erfindungsgemäßen Dispergierhilfsmittel für die Anwendung in der Audio-, Video- und Computertechnik. Die erfindungsgemäßen Dispergierhilfsmittel sind ein Gemisch aus Phosphorsäureester und Phosphonsäure und dienen zur besseren Verteilung und Umhüllung der magnetischen Pigmentteilchen, deren feste Einbettung in die Bindemittelmatrix und damit zur Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften der Aufzeichnungsmedien und Verkürzung der Dispergierzeiten.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern aus einer Dispersion von feinteiligem magnetisch anisotropem Material in einer Lösung aus organischem Lösungsmittel, Polymerbindemittel und den üblichen Zusatzstoffen, wie Gleitmittel, Dispergierhilfsmittel und Antistatika, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nicht magnetisierbare Unterlage, Ausrichtung der magnetisierbaren Teilchen im Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht, **gekennzeichnet dadurch**, daß für das Dispergieren des magnetischen Pigments als Dispergierhilfsmittel ein Gemisch aus Phosphorsäureester und Phosphonsäure eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Phosphorsäureester Verbindungen der Formel (I) darstellt,



worin R = H oder verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; R₁ = verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder



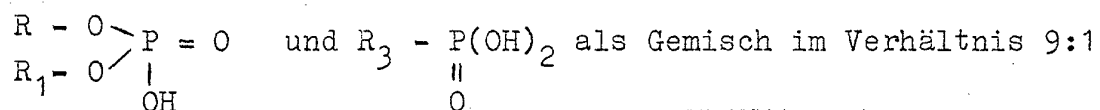
R₂ = verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenylgruppierung, gegebenenfalls substituiert mit einem verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; n = 1 bis 15 bedeuten.

3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Phosphonsäure Verbindungen der Formel (II) darstellt,



worin R₃ = Phenylethylenradikal, Benzylradikal, Aryloxyalkylradikal, Cycloalkylradikal bedeuten.

4. Verfahren nach Punkt 1–3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Dispergierhilfsmittel gemäß den Formeln



bis 1:9, vorzugsweise 3:1 bis 1:3 eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Punkt 1–4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Dispergierhilfsmittel in einer Gesamtmenge von 0,2–5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5–2,5 Gew.-% bezogen auf die Menge eingesetztes Pigment, in der Magnetbandrezeptur eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1–5, **gekennzeichnet dadurch**, daß das magnetische Pigment mit der Gesamtmenge Dispergierhilfsmittel in einem organischen Lösungsmittel unter Zugabe von Polymerbindemittel in einer Menge von 0–20% der vorgesehenen Gesamtbindemittelmenge dispergiert wird, und anschließend unter Zugabe des Restbindemittels und Zusatzstoffe, wie Gleitmittel und Antistatika, bis zur Endkorngröße dispergiert wird, und die entstandene Dispersion auf einen Träger aufgebracht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsträgern durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropem Material und üblichen Zusatzstoffen in einer Polymerbindemittellösung, schichtförmiges Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichten der magnetisierbaren Partikel mit Hilfe eines Magnetfeldes, Entzug des Lösungsmittels aus der aufgetragenen Schicht und einer geeigneten Oberflächenbehandlung der Magnetschicht.

An die modernen Magnetaufzeichnungsträger, die in der Audio-, Video- und Computertechnik eingesetzt werden, werden Anforderungen der unterschiedlichsten Art gestellt. So werden bei den qualitätsbestimmenden Eigenschaften, wie Reißfestigkeit, Abriebfestigkeit, Elastizität, Flexibilität, Oberflächengüte und vor allem bei den elektroakustischen Werten höchste Maßstäbe gesetzt. Besonders für die Anwendung in Kassettentonbändern, Videobändern und Magnetplattenspeichern wird eine stetige Verbesserung der Eigenschaften der Magnetschicht verlangt. Dies erfordert nicht nur eine Vervollkommnung der eingesetzten magnetisierbaren Materialien wie Chromdioxid, cobaltdotiertem Eisenoxid, Metallpigmenten und Bariumferriten, sondern es muß auch den Wirkmöglichkeiten der Hilfsstoffe, verbunden mit einer Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Mischungen, mehr Beachtung geschenkt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der bisherigen Literatur wurde noch kein Verfahren aufgezeigt, welches durchgängig empfehlenswert ist. Die Vorteile der angebotenen Dispergierhilfsmittel sind oft nur auf bestimmte Kriterien beschränkt, ohne auf alle Belange des Anwenders zu reagieren. Der oft zitierte Naturstoff Sojalecithin mit seinem hohen Anteil nichttensidischer Begleitstoffe ist für hochwertige Aufzeichnungsträger nicht einsetzbar. Eine Isolierung der wirksamen Sojalecithinbestandteile, wie in der DE OS 2728087 beschrieben, verschlechtert die Ökonomie der Magnetbandherstellung. Die speziellen Ansprüche der in der Regel polyfunktionellen metallorganischen Verbindungen (DE AS 1195810, DE OS 3123012, DE OS 3138278, DE OS 3139297) an eine Adsorptionsstelle der Pigmentoberfläche setzt ihren Adsorptionsgrad und damit ihre Wirksamkeit gegenüber den universellen phosphorhaltigen Dispergierhilfsmitteln herab.

Ziel der Erfindung

Für die Erzielung von guten mechanischen und speichertechnischen Eigenschaften ist es unerlässlich, daß die Magnetschichten eine ausgezeichnete Haftung auf dem Träger und einen hohen mechanischen Zusammenhalt der Schicht zeigen, verbunden mit einer sehr hohen Packungsdichte des magnetischen Pigments. Sie liegt bei den handelsüblichen Magnetbändern zwischen 30 und 50 Vol.-%.

Aus den hohen Packungsdichten und den bei den eingesetzten Teilchengrößen, vorzugsweise mit einer Länge zwischen 0,1 und 5 μm , entstehenden permanent magnetischen Eindomänenteilchen, zwischen denen stets magnetische Anziehungskräfte bestehen, ergeben sich zum einen für die Einbettung der Pigmente in die Bindemittelmatrix und zum anderen für die Dispergierung eine Reihe von Problemen. Lösbar ohne größeren Aufwand werden sie durch den Einsatz geeigneter, speziell modifizierter Dispergierhilfsmittel, zum Teil unter Zusatz einer optimierten Menge Polymerbindemittel.

Während des Dispergierprozesses soll das Dispergierhilfsmittel die magnetischen und die van-der-Waals-Kräfte zwischen den zu dispergierenden Partikeln durch elektrostatische Oberflächenpotentiale und/oder sterische Adsorptionsschichten soweit wie möglich in ihrer Wirkung mindern, um überhaupt auf die vorzugsweisen Teilchengrößen zu kommen, die Beschichtungslacke in der Zeit zwischen Herstellung und Verarbeitung zu stabilisieren, die aufzubringende Mahlarbeit auf ein Minimum zu beschränken (Verringerung der Zerstörung der Nadelform der Pigmentteilchen) sowie die Pigmente so beweglich zu gestalten, daß sie in der feuchten Schicht in einer gewünschten Vorzugsrichtung ausgerichtet werden können.

Diese Aufgaben erfüllen Dispergierhilfsmittel mit einer stabilen Bindung zwischen Pigmentoberfläche und Dispergierhilfsmittelmolekül und die weiterhin einen ausreichend großen organischen Molekülrest besitzen, der eine gute Umhüllung des Pigmentteilchens und dadurch eine gute Hydrophobierung garantiert.

Für die Einbettung der Pigmente und damit für die mechanische Festigkeit der Magnetschicht ist es notwendig, daß der hydrophobe Teil des Dispergierhilfsmittels funktionelle Gruppen besitzt, die zu einer Bindung, z. B. Wasserstoffbrücke, mit dem Polymerbindemittel fähig sind.

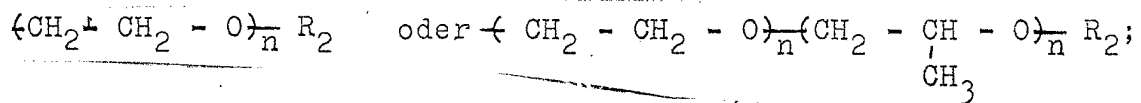
Aus all diesen Überlegungen resultiert für die Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger mit erhöhter Packungsdichte und Ausrichtung der magnetischen Teilchen und einer verstärkten Adhäsion zwischen den Bestandteilen des Schichtverbandes der Einsatz geeigneter Tenside als Dispergierhilfsmittel. Ihr Einsatz muß stets optimiert sein, um zum einen die Oberfläche der Magnetpigmente vollständig abzudecken, was eine gute Dispergierbarkeit und Einbettung ermöglicht, aber zum anderen den Aufbau einer zweiten Adsorptionsschicht, welche die Wirkung des Dispergierhilfsmittels teilweise in ihr Gegenteil verkehrt, zu unterbinden. Eine Überdosierung führt auch zum Erweichen der Polymerbindemittel; durch Wandern und Ausblühen der frei beweglichen ungebundenen Dispergierhilfsmittelmoleküle kommt es zur Verschmutzung der Magnetbandoberfläche und verminderten Haftung auf dem Träger.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich magnetische Aufzeichnungsmaterialien durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropem Material in einer Lösung aus Polymerbindemittel, organischem Lösungsmittel und üblichen Zusatzstoffen, schichtförmigem Antrag der Dispersion auf einen nichtmagnetisierbaren Träger, darauffolgendes Ausrichten der magnetischen Partikel mit Hilfe eines Magnetfeldes und Entzug des Lösungsmittels ökonomischer und stabiler mit hoher Qualität herstellen lassen, wenn beim Dispergieren ein Gemisch von Verbindungen der Formel (I) und (II) als Dispergierhilfsmittel zugesetzt wird.



worin R = H oder verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;
R₁ = verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder



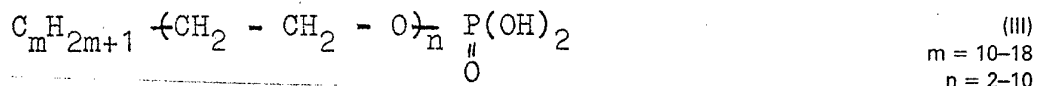
R₂ = verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenylgruppierung, gegebenenfalls substituiert mit einem verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;
n = 1 bis 15 bedeuten.



worin R₃ = Phenylethylenradikal, Benzylradikal, Aryloxyalkylradikal, Cycloalkylradikal bedeutet.

Dieses erfindungsgemäße Dispergierhilfsmittelgemisch wird in der zu dispergierenden Suspension in einer Menge von 0,2 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge magnetischer Pigmente, eingesetzt. Die dispergierfördernde und adhäsionssteigernde Wirkung des erfindungsgemäßen Gemisches bleibt auch bei Einsatz der üblichen Zusatzstoffe, wie Gleitmittel und Antistatika, erhalten. Die eingesetzte Menge Dispergierhilfsmittel darf jedoch keinesfalls unter 0,2 Gew.-% liegen, wobei die eingesetzten Dispergierhilfsmittel der Formel (I) und (II) entsprechend dem Anwendungsfall im Verhältnis 9:1 bis 1:9, vorzugsweise 3:1 bis 1:3, zu variieren sind.

Im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich insbesondere Phosphorsäureester der Formel:



und Phosphonsäuren der Formel:



Für die Zusammensetzung der Dispersion wurden die handelsüblichen Produkte der Magnetbandindustrie und für die Verarbeitung die üblichen Methoden verwandt. Als magnetisch anisotropes Material werden bevorzugt feinteilige nadelförmige γ -Fe₂O₃-Pigmente, cobaltdotierte Eisenoxide und Metallpigmente eingesetzt.

Als Bindemittel für die magnetischen Pigmente in der Magnetschicht kommen die üblichen Polymere, wie Polyurethanelastomere, Polyvinylformale, chlorierte Polymere und deren Abmischungen zum Einsatz.

Als organische Lösungsmittel für die Herstellung der Dispersion eignen sich die dafür bekannten Lösungsmittel, insbesondere cyclische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Cyclohexanon, Ketone, wie Azeton oder Methyläthylketon, Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ester, wie Essigsäureethyl- oder Essigsäurebutylester, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan oder 1,2-Dichlorethan und andere für Polymerbindemittel übliche Lösungsmittel und ihre Gemische.

Den zu erstellenden Dispersionen können weitere übliche Zusatzstoffe zur Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften wie Ruß oder Graphit als Antistatika oder Silikonöle, Pflanzenöle, Carbonsäuren und/oder ihre Ester als Gleitmittel zugesetzt werden.

Zur Herstellung der Dispersion werden die bekannten Methoden benutzt. Das Pigment wird mit ausreichend Lösungsmittel unter Zusatz des erfindungsgemäßen Dispergierhilfsmittelgemisches in einem geeigneten Dispergieraggregat, z. B. Kugelmühle, Zahnscheibendisperser oder Knetter mit 0 bis 20% der Menge des einzusetzenden Polymerbindemittels behandelt. Nach dieser Phase werden der Mischung die restlichen Polymerbindemittel und die Zusatzstoffe zugesetzt und unter eventuellem Wechsel des Dispergieraggregates z. B. einer Rührwerkskugelmühle, wird weiter vermahlen bis eine extrem feine Pigmentkorngroße unter Beibehaltung der ursprünglichen Nadelform und eine homogene Durchmischung der gesamten Dispersion erreicht ist. Eine anschließende mehrfache Filtration beseitigt Schmutzpartikel, unlösliche Gelteilchen und Agglomerate.

Die entstandene Magnetbanddispersion kann nun mit Hilfe der bewährten Beschichtungsaggregate, z. B. Rasterwalze, Schlitz- oder Druckgießer, auf die nichtmagnetisierbare Unterlage aufgebracht werden. Solche Träger sind in der Mehrzahl Folien mit Schichtstärken zwischen 4 und 100 μm aus Polyethylenterephthalat, Polyimid oder linearen Polyestern. Kurz nach dem Antrag durchläuft die beschichtete Folie ein Magnetfeld, in welchem die Ausrichtung der magnetisierbaren Partikel in die Richtung der vorgesehenen Aufzeichnungsrichtung erfolgt. Daran schließt sich eine Zone an, in der das Lösungsmittel aus der Schicht entfernt wird. Dies geschieht am häufigsten durch einen staubfreien Luftstrom mit einer Temperatur zwischen 30 und 90°C und/oder IR-Strahler entsprechender Leistung. Nach dem Entzug des Lösungsmittels und einer eventuellen Lagerung zur optimalen Aushärtung der Schicht erfolgt noch eine Temperatur- und/oder Druckbehandlung der Magnetbahn mittels extrem glatter und temperierter Walzen eines Satinagekalenders. Eventuell kann sich jetzt noch eine Elektronenstrahlhärtung anschließen.

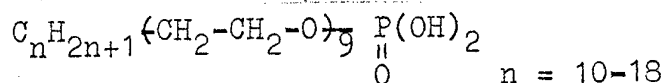
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten magnetischen Aufzeichnungsmaterialien zeichnen sich insbesondere durch kürzere Dispergierzeiten und damit schonendere Dispergierung, Verbesserung der elektroakustischen Daten, des Rechteckfaktors, der Empfindlichkeit und Aussteuerbarkeit, sowie einer Minimierung des Abriebs aus. Zur Abschätzung der Wirksamkeit des Dispergierhilfsmittels wurde das Sedimentationsverhalten der Dispersion nach einer Standzeit von 24 Stunden beurteilt (Tabelle 1).

Als Maß für die magnetischen und mechanischen Eigenschaften wurde eine Bandschleife 1000mal an einem Ferritkopf vorbeigeführt und der Verlauf des Pegels gemessen. Die mechanische Festigkeit des Bandes wurde an Hand des Abriebs an Kopf, Führungselementen und Reinigungsvlies eingeschätzt. Das gleiche Verfahren wurde nach einer Klimalagerung von vier Wochen bei 323K und 90% relativer Luftfeuchte wiederholt (Tabelle 2).

Ausführungsbeispiel

In einer Kugelmühle wird folgendes Gemisch 8 Stunden homogenisiert:

- 400 Gewichtsteile γ -Fe₂O₃
- 15 Gewichtsteile Polyvinylformal
- 3 Gewichtsteile 2-Phenylethylenphosphonsäure
- 3 Gewichtsteile



- 566 Gewichtsteile 1,2-Dichlorethan
- 141 Gewichtsteile n-Butanol

Dem entstandenen homogenen Gemisch werden 533,3 Gewichtsteile einer 15%igen Lösung eines Polyurethanharzes in einem Gemisch (4:1) von 1,2-Dichlorethan und n-Butanol sowie 5 Gewichtsteile Polyvinylformal, 1,3 Gewichtsteile Hydrochinon, 9,3 Gewichtsteile Gleitmittel (Triglyceride) und 136,5 Gewichtsteile eines Gemisches (4:1) aus 1,2-Dichlorethan und n-Butanol zugesetzt. Dieses Gemisch wird in einer Rührwerkskugelmühle mehrere Stunden gemahlen, um die gewünschte Endkorngröße zu erreichen. Das entstandene Produkt wird ausgetragen, filtriert und auf eine 15 μ m starke Polyethylenterephthalatfolie aufgetragen. Das entstandene magnetische Bahnmaterial wird getrocknet und kalandriert, wobei eine endgültige Schichtdicke des magnetisierbaren Überzuges von 6-7 μ m erhalten wird.

Vergleichsbeispiel 1

Auf gleiche Weise wie im Ausführungsbeispiel, wobei jedoch der Anteil der 2-Phenylethylenphosphonsäure durch den im Ausführungsbeispiel aufgeführten Phosphorsäureester ersetzt wurde, ist ein Aufzeichnungsmaterial hergestellt worden.

Vergleichsbeispiel 2

Hier wurde der Anteil des Phosphorsäureesters durch 2-Phenylethylenphosphonsäure ersetzt. Ansonsten wurden auch hier die weiteren Bedingungen aus dem Ausführungsbeispiel beibehalten.

Tabelle 1

	Ausführungsbeispiel	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Sedimentation der Dispersion nach 24 h	auf 98% des Ausgangsvolumens	auf 98% des Ausgangsvolumens	auf 80% des Ausgangsvolumens

Tabelle 2

	Ausführungsbeispiel	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Signalpegel 10 KHz vor Klimabehandlung (dB)	gleichmäßiger Pegelverlauf +0,9	gleichmäßiger Pegelverlauf, einige Pegel-einbrüche -0,4	verrauschte Pegelkurve -2,5
Abrieb des Bandes aus obiger Pegelmessung (mit Reinigungsvlies)	keine Rückstände auf Kopf und Bandführungselementen, sehr wenig Abrieb am Vlies (Bahnkanten)	etwas Abrieb auf Kopf und Bahnführungselementen (schmierig) wenig Abrieb über die ganze Fläche am Vlies	wenig Abrieb auf Kopf und Bandführungselementen (brauner Staub), am Vlies anfangs mehr dann weniger brauner Abrieb über die ganze Fläche
Signalpegel 10 KHz nach Klimabehandlung	gleichmäßiger Pegelverlauf	unruhige Pegelkurve mit mehreren Pegel-	verrauschte Pegelkurve

Tabelle 2 (Fortsetzung)

lung (dB)	+0,8	einbrüchen -0,9	-2,2
Abrieb des Bandes bei der Pegelmessung nach Klimabehandlung (mit Reinigungsvlies)	wie vor Klimalagerung	Verschmutzung der Bandführungselemente und des Kopfes (schmierig), verstärkter Abrieb über die ganze Fläche am Vlies	Wie vor Klimalagerung