(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3706131号
(P3706131)
(45)発行日　平成17年10月12日(2005.10.12)　(24)登録日　平成17年8月5日(2005.8.5)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08G 18/83	C08G 18/83
C09D 5/23	C09D 5/23
C09D 175/04	C09D 175/04
G11B 5/702	G11B 5/702

請求項の数 8　(全 23 頁)

(21)出願番号	特願平6-524413
(86)(22)出願日	平成6年4月22日(1994.4.22)
(65)公表番号	特表平8-509769
(43)公表日	平成8年10月15日(1996.10.15)
(86)国際出願番号	PCT/US1994/004454
(87)国際公開番号	WO1994/025500
(87)国際公開日	平成6年11月10日(1994.11.10)
審査請求日	平成13年4月23日(2001.4.23)
(31)優先権主張番号	08/054,511
(32)優先日	平成5年4月27日(1993.4.27)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者
ミネソタ　マイニング　アンド　マニュファクチャリング　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター（番地なし）
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カルボン酸官能性ポリウレタンポリマーおよび磁気記録媒体におけるその使用

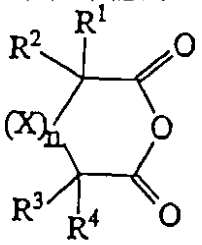
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（a）1種以上のポリイソシアネート；

（b）1種以上のポリオール；

（c）下記式



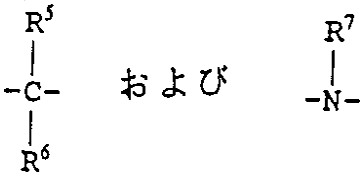
I

（式中、R^1、R^2、R^3およびR^4は独立に-H、-OH、-COOM、$-SO_3M$、-SH、$-CH_2COOM$、$-SCH_2COOM$、$-P(=O)(OM)_2$、$-OP(=O)(OM)_2$および-Yから選ばれ、R^1、R^2、R^3およびR^4のうちの少なくとも1個は-Hまたは-Y以外の部分を含み；

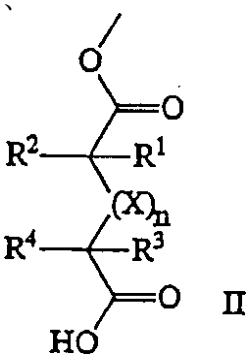
Yは1～10個の炭素原子を含む直鎖アルキル基、1～10個の炭素原子を含む枝分かれアルキル基、および6～10個の炭素原子を含むアリール基から選ばれ；

Mはアルカリ金属カチオン、H^+およびアンモニウムカチオンから選ばれたカチオンであり

；
R^1およびR^2は一緒に、またはR^3およびR^4は一緒になって、所望により=CHCOOHを含んでよく；
Xは

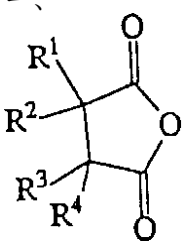


から独立に選ばれた二価部分であり；
nは0および1から選ばれた整数であり；
R^5およびR^6は独立に-H、-OH、-COOM、$-SO_3M$、-SH、$-CH_2COOM$、$-SCH_2COOM$、-P（=O）（OM）$_2$、-OP（=O）（OM）$_2$および-Yから選ばれ、MおよびYは上記に定義の通りであり；
R^7は$-CH_2COOH$、$-CH_2CH_2COOH$、$-CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$、$-(CH_2)_6N(CH_2COOH)_2$、$-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$および$-CH_2CH_2N(CH_2COOH)CH_2CH_2OH$から選ばれた1価部分である。）により示される、少なくとも1個のさらなる極性基を含む環式ジカルボン酸無水物から選ばれる1種以上の化合物、
の反応生成物を含むカルボン酸官能性ポリウレタンポリマー。
【請求項２】
ペンダントの少なくとも1個の下記式IIの基を有する請求項1記載のポリウレタンポリマー、



II

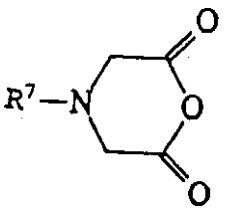
（式中、全ての残基は請求項1に規定した通りである）。
【請求項３】
前記ジカルボン酸無水物は式I（a）および式I（b）により示される酸無水物および式I（a）と式I（b）の酸無水物の混合物から選ばれた、請求項1又は2記載のポリウレタンポリマー、



I(a)

，

（式I（a）に関しては、以下の（i）～（v）のいずれかであり、
（i）R^1は-OH、-COOH、$-SO_3H$、-SH、$-CH_2COOH$および$-SCH_2COOH$から選ばれ、そして$R^2=R^3=R^4=-H$である；
（ii）$R^1=R^3=-SH$であり、そして$R^2=R^4=-H$である；
（iii）$R^1=CH_2COOH$であり、R^2はCH_3およびOHから選ばれ、そして$R^3=R^4=H$である；
（iv）R^1およびR^2は一緒になって=CHCOOHを含み、そして$R^3=R^4=-H$である；
（v）R^3およびR^4は一緒になって=CHCOOHを含み、そして$R^1=R^2=-H$である；
式I（b）に関しては、



I(b)

式中、R^7は請求項1に規定した通りである）。

【請求項４】

前記ポリウレタンポリマーが（メタ）アクリレート部分およびアリル部分から選ばれる1個以上のペンダントの輻射線硬化性部分を更に含む請求項1～3のいずれか1項記載のポリウレタンポリマー。

【請求項５】

（a）請求項1～4のいずれか1項記載のポリマー、

（b）前記ポリマー中に分散した磁化可能な顔料、および、

（c）所望により、磁化可能でない顔料、潤滑剤、分散剤、湿潤剤および硬化剤から選ばれた添加剤、

（d）所望により、成分（a）と（d）との合計重量を基準に95重量％以下の塩化ビニルコポリマー、

を含む磁気記録体における使用のための分散体。

【請求項６】

磁気記録用複合材であって、

（a）表面および裏面を有する基材、

（b）前記基材の少なくとも片面上の分散体コーティングであって、

（i）請求項1～4のいずれか1項記載のポリマー、

（ii）所望により、磁化可能でない顔料、脂肪酸、脂肪酸エステルおよびフルオロケミカル潤滑剤からなる群より選ばれた潤滑剤、分散剤、湿潤剤および硬化剤からなる群より選ばれた添加剤、

（iii）所望により、成分b（i）およびb（iii）の合計重量を基準に95重量%以下の塩化ビニルコポリマー、

を含む分散体コーティング、および、

（c）前記基材の少なくとも片面上の前記分散体中に分散した磁化可能な顔料および所望により磁化可能でない顔料、

を含む複合材。

【請求項７】

バインダー中に分散した顔料粒子の磁化可能層を有する磁気記録媒体であって、前記バインダーは請求項1～4のいずれか1項記載のポリマーおよび、所望により、請求項1～4のいずれか1項記載のポリマーと塩化ビニルコポリマーの合計重量を基準に95重量%以下の塩化ビニルコポリマーを含む磁気記録媒体。

【請求項８】

硬化した組成物を含むバックコートを有する磁気記録媒体であって、前記組成物は、

（a）塩化ビニルコポリマー、5～95重量%；および

（b）請求項1～4のいずれか1項記載のポリマー、5～95重量%

を含む磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明はポリウレタンポリマー主鎖からペンダントのカルボン酸基およびそれに隣接した更なる極性官能基を含む多座配位キレート化官能基を有するポリウレタンポリマーに関する。本発明は磁気記録媒体におけるこのようなポリマーおよびそのブレンドの使用にも関する。

発明の背景

磁気記録媒体は、一般に、基材上に上塗されたバインダーおよび顔料を含むバインダー分散体層を含み、ここで、顔料はバインダー内に分散している。通常、顔料は小さな磁化可能な粒子を含む磁化可能な顔料である。特定の場合には、磁気記録媒体はバックコートバインダー分散体層およびフロントコートバインダー分散体層の両方を有する複合材の状態であってよいが、バックコート内の顔料は磁化可能であっても、または磁化可能でなくてもよい。

合理的に可能な限り、磁気記録媒体中にできるだけ高い含有率の磁化可能な顔料を有することが望まれるようになってきた。単位面積当たりまたは単位体積当たりにできるだけ多くの磁化可能な粒子を有するように、バインダーに対して約70重量%～85重量%の磁化可能な顔料を含むバインダー分散体を有することがしばしば望まれる。磁化可能な顔料が比較的に高い比表面積を有する複数の小さな粒子を含んでいるバインダー分散体を有することも好ましい。顔料充填率が高いほど、より多くの情報を貯蔵できる高密度磁気記録媒体を提供する可能性がある。

しかし、磁化可能な顔料を比較的に高い充填率で有する磁気記録媒体に関する技術において問題が残っている。まず始めに、磁化可能な顔料は凝集する傾向があり、そしてバインダー中に適切且つ完全に分散させることは困難である。このような分散を促進するために湿潤剤または分散剤をしばしば用いる。より高い顔料充填率では、即ち、大きな重量および数の磁化可能な粒子を用いるほど、多量のこのような分散剤が必要であり、このことは必ずしも望ましくない。

できるだけ少量の分散剤を用いるには多くの理由がある。分散剤はバインダー系を軟化させ、靱性を低下させ、そして硬化に影響を及ぼす。分散剤を含まないバインダーのほうが容易に且つ再現性をもって調製しうる。更に、過剰の分散剤は経時とともに硬化したバインダー系からブルームし、レコーディングヘッド等を汚染し、媒体の物理的または化学的特性を変化させてしまうであろう。

分散剤を加えることに関するこれらの問題を低減するために、内部（化学結合した）分散剤を有するバインダー組成物を開発した。このような組成物はポリマー主鎖からペンダント官能性部分を有するポリマーを含む。このペンダント官能性部分は磁化可能な顔料の分散を支援する。これらの組成物を用いる結果として、バインダー中での磁化可能な顔料の分散のために、より少量の分散剤を必要とし、または、特定の場合には分散剤を全く必要としない。しかし、これらの改良にも係わらず、より高い顔料-ポリマー相互作用が望ましく、特に顔料が小さな粒径を示す場合、例えば、バリウムフェライトの場合にはこのことが望ましい。

最近、スルホン化ヒドロキシ官能性ポリウレタン含有バインダー系は優れた顔料充填率および磁化を示すことが記載されている（3Mに付与された米国特許第5,071,578号および第5,085,941号）。しかし、これらのスルホン化ポリウレタンバインダー系は益々商業的に重要であると考えられている顔料の種類であるバリウムフェライト（BaFe）顔料を分散させるのにあまり有効でない。

カルボン酸基に会合する更なる極性官能基を有しない（即ち、キレート化できない）単独のカルボン酸基を含むポリウレタン磁気バインダーポリマーは当業界において知られている。「キレート剤」（キレート化可能な材料）は負電荷供与体が金属原子、金属イオンまたは金属表面と反応して五員環若しくは六員環構造を形成するように配置された負電荷供与体として作用することができる2個以上の原子を有する材料を指す。供与体原子は酸素、窒素または硫黄から選ばれる。供与性基はアルコール、エノール、フェノール、、エーテル、カルボン酸およびカルボニル基を含み、例えば、アルデヒド、ケトン、カルボン酸エステルおよびカルボキシアミドおよびそのチオ類似体を含む。窒素含有供与性基はイミンおよびアミン並びに窒素原子が複素環の一部を形成する部分を含む。2個以上の供与性基を含むこのような材料も当業界において知られており、「二座配位」または「多座配位」と呼ばれており、それらを明細書中で用いるときには相互に互換的に用いる。

米国特許第4,612,244号（Sony Corp.）磁気記録テープの裏面コーティング用のポリウレタンバインダーの成分としてヒドロキシ酢酸金属塩の使用の可能性を開示している。米国

特許第4,613,545号（Sony Corp.）はカルボキシル官能性磁気バインダー製造用のクロロ酢酸の使用の可能性を開示している。米国特許第4,571,364号（Fuji Photo Film Co.）はポリマー中にリシン（またはその塩）または2-アルキル-2-カルボキシ-1,3-プロパンジオールを含む磁気バインダー用ポリウレタン樹脂を開示している。これらのいずれも多座配位カルボキシ官能性ポリウレタンの使用を開示もまたは請求もしていない。米国特許第4,788,103号（Fuji Photo Films Co.）はカルボン酸またはカルボン酸塩のような極性基を含むポリウレタンを含む磁性顔料バインダーを記載している。とりわけ、バリウムフェライト粒子は、バインダー樹脂と相溶性があると開示されているが、請求されていない。磁気媒体用カルボキシル官能性ポリウレタン樹脂はSanyo Chemical Industriesから商品名T17503として市販されている。Sanyoの特開平第03-64310号および第03-64314号は、とりわけ、ジメチロールプロピオン酸またはそのアンモニウム塩を用いて調製したウレタンバインダーを記載している。この2つの特許出願において開示されたバインダーは1個の単独のカルボン酸基しか有しない。

Akzonaの米国特許第4,096,127号はポリウレタン主鎖からのペンダントのヒドロキシ基を脂肪族若しくは芳香族ジカルボン酸無水物で半エステル化することによるカルボキシル官能性ポリウレタンの調製を開示している。発明の酸無水物は更なる官能基を有せず、そして得られたエステル-酸は塩に転化されて、紙のサイジング剤として用いられる。磁気媒体に関して教示している明細書は存在しない。

低分子量のヒドロキシル化ポリカルボン酸、例えば、クエン酸、酒石酸、または1-リンゴ酸は磁気媒体製品中の化学結合しない添加剤として用いられてきた。3Mの米国特許第4,693,930号は潤滑剤吸着禁止剤としてのクエン酸の使用を開示している。同様に、Sony Corporationの米国特許第5,066,539号は磁気媒体配合物への非反応性添加剤としてのクエン酸およびニトリロトリ酢酸の使用を開示している。

ポリマー系内に含まれるキレート化剤も本発明の譲受人に付与された米国特許第5,026,860号に記載されている。エチレン系不飽和共重合性キレート化モノマーを開示している。共重合性でない酸無水物は記載されていない。

塩化ビニル樹脂とポリウレタンのブレンドは磁気顔料バインダー技術において知られている。極性官能基、特にスルホン酸塩またはアンモニウム塩を含む塩化ビニル樹脂はそれ自体で良好な分散体を製造することができるが、これらの樹脂は一般に殆どの製品用途のための靱性および柔軟性を充分には有しない。これらの塩化ビニル樹脂とポリウレタン樹脂との混合は得られるバインダーの靱性を改良するが、分散体の品質の保つように注意しなければならない。市販のカルボキシル官能性ポリウレタンは塩化ビニルアンモニウム樹脂と相溶性であるが、既知のカルボキシル官能性ポリウレタンは顔料との相互作用が弱く、それ自体では比較的に悪い分散体を生じ、そして、一般に、塩化ビニルアンモニウムとブレンドされたときに塩化ビニルアンモニウムの分散能を低下する。

このように、顔料粒子を不可逆的に結合することができ、低いボイド体積を有する顔料コーティング並びに優れた磁気および機械特性を提供する滑らかで高い充填率のバリウムフェライト分散体を生じ、そして、例えば、塩化ビニルアンモニウム樹脂と相溶性であるポリウレタンバインダー組成物の必要性がある。

発明の要旨

このようなポリウレタンバインダー、それから製造した磁気媒体、ポリウレタンと塩化ビニル樹脂のブレンド、およびそれから製造された磁気媒体を発見した。

本発明の磁気バインダーは、環式ジカルボン酸無水物部分に含まれる2個の-COOH基に加えて少なくとも1個の、通常には1～2個の、好ましくは1個の更なる極性基、例えば、-OH、-SH、$-SO_3H$、および-COOHからなる群より選ばれる極性基を含む環式ジカルボン酸無水物部分とポリウレタン主鎖に直接的に結合しているヒドロキシル基とのエステル化反応により調製されたペンダントカルボン酸基を有するポリウレタンポリマーを含む。環式ジカルボン酸無水物部分の特定の例は、制限するわけではないが、クエン酸、メルカプト琥珀酸、ジメルカプト琥珀酸、ニトリロトリ酢酸、スルホ琥珀酸、それらの誘導体およびそれらの混合物からなる群より選ばれた酸の環式酸無水物からなる群より選ばれたものを含む。こ

れらの酸無水物は、対応する酸とポリウレタン反応混合物中に存在するイソシアネートとの反応により、現場で発生させられることができる。得られたポリウレタンと塩化ビニルアンモニウムのような塩化ビニル樹脂とのブレンドは、磁性顔料、特にこれまでには困難な顔料であったバリウムフェライトの優れた分散体およびコーティングを提供する。理論に固執したくはないが、優れた分散体およびコーティングは本発明のポリウレタンで顔料を不可逆的に吸着（キレート化）した結果であり、安定な吸着層および非常に強い顔料-ポリマー結合をもたらすものと考える。

本発明の1つの態様は新規のカルボン酸官能性ポリウレタンポリマーに関し、このポリマーは、

（a）1種以上のポリイソシアネート；

（b）1種以上のポリオール；

（c）下記からなる群より選ばれた1種以上の化合物；

環式ジカルボン酸無水物であって、その極性酸無水物基に加えて少なくとも1個の更なる極性基を含む環式ジカルボン酸無水物；ジカルボン酸であって、その2個の極性カルボキシル基に加えて少なくとも1個の更なる極性基を含むものであり、このジカルボン酸が環式の無水物を形成することができるジカルボン酸；およびそれらの混合物、

の反応生成物を含む。

磁気媒体の目的で、ポリイソシアネートのポリオールに対する比は、通常には、得られるポリウレタンが溶剤中に可溶性であり（即ち、架橋していないまたはゲル化していない）、且つ、過剰のヒドロキシル基を含む（即ち、全てのイソシアネート基が反応する-NCO基の-OH基に対する比が約1：1未満である）ような比である。

本発明の別の態様は新規の硬化性バインダー組成物に関し、この組成物は

（a）塩化ビニルコポリマー樹脂；および

（b）上記に記載のカルボン酸官能性ポリウレタンポリマー；

のブレンドを含む。

本発明の別の態様は分散体に関し、この分散体は

（a）上記に記載のカルボン酸官能性ポリウレタンポリマー；

（b）前記ポリマー中に分散した磁性顔料；

を含む。

本発明の別の態様は塩化ビニル樹脂を更に含んだ上記の分散体である。

本発明の別の態様は磁気記録用複合材に関し、この複合材は、

（a）表面および裏面を有する基材；

（b）上記に記載のカルボン酸官能性ポリウレタンポリマーを少なくとも片面上に含む分散体コーティング；および

（c）少なくとも片面上の分散体中に分散した磁化可能な顔料および所望により磁化可能でない顔料

を含む。

本発明の別の態様はバインダー中に分散した顔料粒子の磁化可能層を有する磁気記録媒体に関し、ここで、前記バインダーは上記に記載の硬化した組成物を含む。

本発明の別の態様はカルボン酸官能性ポリウレタンポリマーを製造する新規の方法に関し、前記方法は、

（a）モル過剰のポリイソシアネートと1種以上のジオールを反応させることによりペンダントイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを含む反応生成物を形成させること、

（b）1,4-ジカルボン酸であってその2個のカルボン酸基に加えて少なくとも1個の極性基を含む1,4-ジカルボン酸、1,5-ジカルボン酸であってその2個のカルボン酸基に加えて少なくとも1個の極性基を含む1,5-ジカルボン酸、およびそれらの混合物からなる群より選ばれたジカルボン酸と、工程（a）の反応生成物とを反応させることにより環式酸無水物を形成させること、ここで、用いる極性基含有ジカルボン酸の量は、極性基含有ジカルボン酸のモルの、工程（a）の反応生成物中の残存イソシアネート基のモルに対する比が約0

.25：1未満である、；
（c）工程（b）において反応しなかった工程（a）のプレポリマーの残存イソシアネート基を過剰のポリオールとの反応によりポリウレタンに転化すること、ここで、ポリオール中のヒドロキシル基のモル数は、工程（a）のプレポリマー中の残存イソシアネート基のモル数と工程（b）の極性基含有ジカルボン酸のモル数の差よりも大きい、および、
（d）工程（b）で形成された環式酸無水物とヒドロキシル官能性ポリウレタンを反応させ、それにより、前記環式酸無水物で前記ヒドロキシル基をエステル化し、そしてポリウレタン上にペンダント極性官能性カルボキシル置換基を生じさせること、
の工程を含む。

【図面の簡単な説明】

図1は、クエン酸-ポリウレタン付加物およびE-C130塩化ビニルベース樹脂（Selcisuiから入手可能）とそれとのブレンドの磁性顔料への吸着の増加を示す。
図2はジメチロールプロピオン酸（DMPA）を用いて調製した既知の単座カルボン酸-ポリウレタン付加物と比較して、クエン酸-ポリウレタン付加物およびメルカプト琥珀酸-ポリウレタン付加物の両方の吸着の増加を示す。

発明の詳細な説明

本発明は新規のカルボキシル官能性ポリウレタンポリマー、それから製造した磁気媒体、ポリウレタンポリマーを製造する方法、ポリウレタンポリマーと塩化ビニルコポリマー樹脂とのブレンド、およびこのブレンドから製造した磁気媒体を含む。

Ｉ．カルボン酸官能性ポリウレタンポリマーの調製法

本発明のポリマーの一般調製法は、極性基官能性環式酸無水物とポリウレタン主鎖からのペンダントヒドロキシル基とを反応させることを含み、このポリウレタンは、下記のセクションIIで記載するように、ポリイソシアネートと1種以上のポリオールとの縮合反応から製造される。このポリマーは溶剤の存在下または非存在下で調製されうる。好ましくは、重合は、シクロヘキサノン、トルエン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランおよびそれらの混合物からなる群より選ばれた有機溶剤の存在下で行われる。最も好ましくは、溶剤はメチルエチルケトンおよびテトラヒドロフランからなる群より選ばれる。
反応を促進するために触媒、例えば、ジブチル錫ジラウレートのような錫触媒を加えてもよい。成分ポリオールおよびポリイソシアネートはコポリマーのランダム性を低くするために、個々に段階的に別個に反応媒質中に導入されうる。代わりに、バッチ重合法において、反応開始前に構成成分の全てが反応媒質中に加えられてもよく、これにより、本質的にランダムコポリマーポリウレタンを製造する。成分の添加順序は得られるポリウレタンの粘度に影響を及ぼすであろう。当業者は所望の粘度を生じる順序を決定することができるであろう。
多座錯化性部分を含むポリウレタンの驚くほど容易な合成法を発見した。反応機構および速度は、ジイソシアネートがポリオールとの反応を経験するポリウレタン合成反応体に適切な極性基含有1,4-ジカルボン酸および／または1,5-ジカルボン酸を導入することによりこれらのポリウレタンが容易に調製されうる反応機構および速度である。二酸は少量のイソシアネートとの反応により急速に環式酸無水物に転化する。適切な過剰量のポリオールヒドロキシル基が存在するならば、酸無水物および残存イソシアネートは存在するヒドロキシル基と反応し、そして生成物はペンダントヒドロキシル基含有ポリウレタンであり、その少量または全てが極性基含有二酸によりエステル化される。架橋は殆どまたは全く起こらず、そして生成物は可溶性である。
1,4-ジカルボン酸および1,5-ジカルボン酸とイソシアネートとの反応は非常に急速に進行し、環式酸無水物を主要生成物として生成するからこの合成は成功する。この反応の単純な方法は文献（Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版、John Wiley,New York,Vol.13,p.793）において知られているが、我々は、二酸分子内に極性の酸無水物反応性基が存在するときでさえ、この反応が起こることを発見した。このことは濃厚な状態で単離されると不安定（自己反応性）であろう新規の酸無水物を現場で発生させることを可能にする。その後、これらの酸無水物はヒドロキシル基との反応によりポリウレ

タンからの新規のペンダント基を生じさせるために用いることができる。反応の主要コースおよび生成物を確認するために赤外線スペクトルを用いた。ここで、酸無水物は最初に生成され、その後、反応することが明らかに判った。1,4-ジカルボン酸または1,5-ジカルボン酸の少量は、より通常のコースによりイソシアネートと反応して酸無水物の代わりにアミドを生成するであろう。これは用いる温度で遅い反応であるが、これも最終的には同様の多座官能性を有するペンダント極性基含有ポリウレタンになる。

通常、1種以上のジオール、ジブチル錫ジラウレート触媒、溶剤および過剰量の適切なジイソシアネートの反応混合物を攪拌しながら約60℃～約80℃に加熱し、無水条件で反応させる。次に、極性基含有1,4-ジカルボン酸または1,5-ジカルボン酸またはその環式無水物を加え、そして加熱を続ける。最後に、トリオールを加え、加熱を再び行い、そして遠赤外線分析がイソシアネートおよび酸無水物が残っていないことを示すときに、所望のカルボキシル官能性ポリウレタンが得られる。

11（a）.ポリオール

明細書中で用いるときに、「ポリオール」とは2個以上のヒドロキシル基を含む多価アルコールを指し、そしてジオール、トリオール、テトロール等を含む。

II（a）（i）トリオール

好ましいクラスのトリオールはポリカプロラクトントリオールを含む。1つの特に有用なトリオールは約180のヒドロキシ当量および約540の数平均分子量を有するポリカプロラクトントリオールであり、Union Carbide CompanyからTONE（商標）0305の商品名で入手可能である。他の有用なトリオールはTONE（商標）0305以外のポリカプロラクトントリオールであって、例えば、TONE（商標）0301およびTONE（商標）0310（両方ともUnion Carbide Companyから入手可能）、ブチレンアジペートトリオールのようなポリエステルトリオール、Union CarbideからLHT-240（商標）で知られているトリメチロールプロパンのポリ（プロピレンオキシド）付加物のようなポリエーテルトリオール、並びに、トリメチロールプロパンおよびグリセロールのような単純なトリオールを含む。四官能性またはそれ以上のアルコール、例えば、ペンタエリトリトールも有用である。好ましくは、トリオール中のヒドロキシル基は、得られるポリマーの硬化剤による硬化を容易にするために第一級である。様々なトリオールの混合物が用いられてよいことも予測される。

II（a）（ii）ジオール

短鎖および長鎖ジオールの両方を含む様々なジオールは本発明により用いられてよい。ジオールの混合物も用いられてよい。ジオールの好ましいクラスは約200（g/当量）より大きなヒドロキシル当量を有するジオールとして規定されるオリゴマージオールである。最も好ましいのは約200～2,000（g/当量）のヒドロキシル当量を有するポリカプロラクトンジオールおよびポリカーボネートジオールである。このような材料はUnion Carbide Companyから入手可能なTONE（商標）0210のようなポリエステルジオールを含む。他のこのような材料はPPG Industries Inc. からのポリカーボネートジオールであるDURCARB（商標）120であり、約900の数平均分子量を有する（ヘキサンジオール）。

他の有用なジオールはトリテトラメチレングリコールおよびポリプロピレングリコールのようなポリエーテルグリコール；およびアジピン酸とイソフタル酸の混合物とヘキサンジオールとの反応生成物であるポリエステルジオールを含む。好ましくは、少なくとも幾つかの低分子量（約200の数平均分子量を下回る）ジオールはポリマーおよびそれから製造される磁気媒体の好ましい硬度特性を付与するために用いられる。これらの例はエチレングリコール；プロピレングリコール;1,3-プロパンジオール;1,4-ブタンジオール;1,5-ペンタンジオール;1,6-ヘキサンジオール;ネオペンチルグリコール;ジエチレンジリコール;ジプロピレングリコール;2,2,4-トリメチル-1,3ペンタンジオール;シクロヘキサンジメタノール;1,4-シクロヘキサンジメタノール;ビスフェノールAのエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物;水素化ビスフェノールAのエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物を含む。有用な他のジオールの例は、マクロモノマージオール、極性官能基を有するジオール、エチレン系不飽和を有するジオール、例えば、3-アリルオキシ-1,2-プロパンジオール、1-グリセロール（メト）アクリレート、2-グリセロ

ール（メト）アクリレート、2-メチレン-1,3-プロパンジオール、ペンタエリトリトールジ（メト）アクリレート、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシエチル-1,3-プロパンジオール、N,N-ジアリルタータルジアミンおよびN-アリル-2,2'-イミノジエタノール、およびフッ素化ジオール、例えば、$C_8F_{17}SO_2N[(CH_2)_2OH]_2$を含む。フッ素化ジオールはフッ素化ジオールが本発明のポリマーの約0.1～約20重量%を占めるような量で用いられてよい。記載してきた反応体のいずれに関しても、材料の混合物が用いられてよいことに注意されたい。

II（b）.ポリイソシアネート

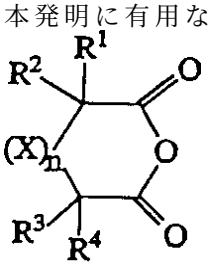
様々なポリイソシアネートは本発明により用いられてよい。「ポリイソシアネート」とは脂肪族、脂環式、芳香族またはそれらの組み合わせであることができる単一の分子において2個以上の反応性イソシアネート（即ち、-NCO）基を有するあらゆる有機化合物を意味する。この定義にはジイソシアネート、トリイソシアネート、テトライソシアネート等およびそれらの混合物を含む。好ましくは、ジイソシアネートが用いられる。有用なジイソシアネートは制限するわけではないが、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネートおよびp-フェニレンジイソシアネートからなる群より選ばれたジイソシアネートを含む。ジイソシアネートの混合物も用いてよいことに注意されたい。

II（c）.ヒドロキシル基

磁気バインダー用途では、本発明のポリマーは好ましくはヒドロキシル官能基を有する。架橋の目的で、ポリマー当たりに平均で2個以上のヒドロキシル基が存在することは最も好ましいが、必須ではない。磁気媒体用途が意図されたポリマーは好ましくは、約500～約50,000、最も好ましくは約1,000～約5,000（g/当量）のヒドロキシル当量の架橋性ヒドロキシル基を有する。

II（d）.極性基置換されたジカルボン酸無水物

本発明に有用な極性基を含む置換された環式ジカルボン酸無水物は式Iで示される。



I

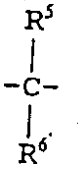
（式中、R^1、R^2、R^3およびR^4は独立に-H、-OH、-COOM、$-SO_3M$、-SH、$-CH_2COOM$、$-SCH_2COOM$、$-P(=O)(OM)_2$、$-OP(=O)(OM)_2$および-Yからなる群より選ばれ、ここで、R^1、R^2、R^3およびR^4のうちの少なくとも1個は-Hまたは－Y以外の部分を含み；

Yは約1～約10個の炭素原子を含む直鎖アルキル基、約1～約10個の炭素原子を含む枝分かれアルキル基、および約6～10個の炭素原子を含むアリール基からなる群より選ばれ；

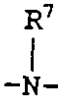
Mはアルカリ金属カチオン、H^+およびアンモニウムカチオンからなる群より選ばれたカチオンであり；

R^1およびR^2は一緒に、またはR^3およびR^4は一緒になって、所望により=CHCOOHであってよく；

Xは

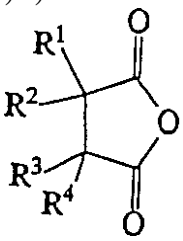


および



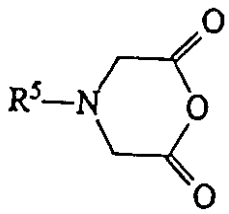
；

からなる群より独立に選ばれた二価部分であり；
nは0および1からなる群より選ばれ整数であり；
R^5およびR^6は独立に-H、-OH、-COOM、$-SO_3M$、-SH、$-CH_2COOM$、$-SCH_2COOM$、-P（=O）（OM）$_2$、-OP（=O）（OM）$_2$および-Yからなる群より選ばれ、ここで、MおよびYは上記に定義の通りであり；
R^7は$-CH_2COOH$、$-CH_2CH_2COOH$、$-CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$、$-(CH_2)_6N(CH_2COOH)_2$、$-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$および$-CH_2CH_2N(CH_2COOH)CH_2CH_2OH$からなる群より選ばれる。）。
好ましくは、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は独立に-H、-OH、-COOM、$-SO_3M$、-SH、$-CH_2COOM$、$-SCH_2COOM$、および-Yからなる群より選ばれ、ここで、MおよびYは上記に定義の通りである。
本発明に有用な好ましい極性基含有の置換環式ジカルボン酸無水物は1,4-ブタンジカルボン酸無水物の置換誘導体（式I（a））およびニトリロジ酢酸無水物の置換誘導体（式I（b））



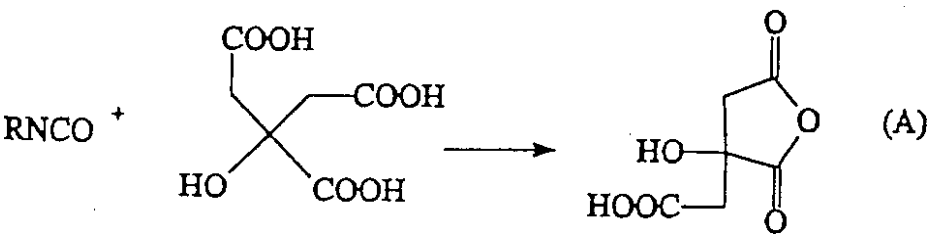
I(a)

，

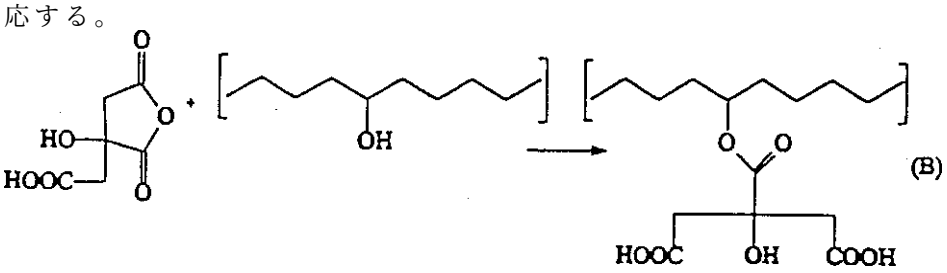


I(b)

およびそれらの混合物からなる群より選ばれたジカルボン酸無水物を含む。ここで、式I（a）では次のうちの1つが当てはまる。
（i）R^1は-OH、-COOH、$-SO_3H$、-SH、$-CH_2COOH$、$-SCH_2COOH$、$-CH(COOH)CH_2COOH$および$-CHOHCH_2COOH$からなる群より選ばれ、且つ、$R^2=R^3=R^4=-H$である；
（ii）$R^1=R^3=-SH$であり、且つ、$R^2=R^4=-H$である；
（iii）$R^1=-CH_2COOH$であり、R^2は$-CH_3$および-OHからなる群より選ばれ、且つ、$R^3=R^4=-H$である；
（iv）R^1およびR^2は一緒に=CHCOOHであり、且つ、$R^3=R^4=-H$である；
（v）R^3およびR^4は一緒に=CHCOOHであり、且つ、$R^1=R^2=-H$である；
そして式I（b）では次のことが当てはまる。
（i）R^5は$-CH_2COOH$、$-CH_2CH_2COOH$、$-CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$、$-(CH_2)_6N(CH_2COOH)_2$、$-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$および$-CH_2CH_2N(CH_2COOH)CH_2CH_2OH$からなる群より選ばれる。式I（a）の酸無水物は本発明に最も好ましい。
好ましくは、環式ジカルボン酸無水物はクエン酸、メルカプト琥珀酸、ジメルカプト琥珀酸およびニトリロトリ酢酸からなる群より選ばれる酸の環式無水物からなる群より選ばれる。最も好ましくは、環式ジカルボン酸無水物は無水クエン酸および無水メルカプト琥珀酸からなる群より選ばれる。
本発明の環式ジカルボン酸無水物はそれぞれの脂肪族ジカルボン酸から現場で発生されることができ、または、直接的に反応されることができる。本発明のジカルボン酸は主鎖に沿って互いに4個または5個の原子の範囲内で2個のカルボン酸が存在することにより構造的に消失される。このようなジカルボン酸は脱水条件下で容易に環式の無水物を形成することが知られており、それにより、得られる環式酸無水物はそれぞれ五員環または六員環である。明細書中に記載のジカルボン酸において、環式酸無水物の生成はスキーム（A）に示す好ましい反応経路であり、ここで、クエン酸が極性基官能性ジカルボン酸であり、RNCOは存在するあらゆるイソシアネート部分である。



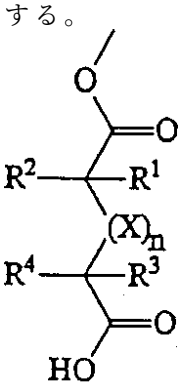
このように生成された環式酸無水物は、スキーム（B）に示すようにエステル化反応により、ポリウレタンポリマー主鎖からのペンダントの存在するあらゆるヒドロキシル基と反応する。



一度環式酸無水物が生成すると、それは2つの理由から反応混合物中の酸無水物上に存在する極性基との自己縮合に対して本質的に無反応性である。第一に、これらの極性基は比較的に妨害されており、特にポリウレタン主鎖のヒドロキシル基と比較して妨害されている。第二に、希釈効果のために、特にポリウレタン主鎖上の多数のヒドロキシル基と比較して、酸無水物が再び反応できる酸無水物ベースの極性基が比較的に少ない。

ジカルボン酸または酸無水物（または両方）が、-OH、-SH、-COOHおよび-SO_3Hからなる群より選ばれるような更なる極性基により置換されているという更なる要求のために、得られるペンダントの半エステルはその末端でカルボキシル基および更なる極性基を有する。明細書中で定義されるときに、ペンダント基の構造は金属種と容易にキレート化するまたは容易に錯化するのに理想的に適切である。この為、磁性顔料として用いる金属材料はポリウレタンポリマーと容易に結合することができ、顔料の優れた安定性およびその分散性を提供する。

本発明のポリマーは好ましくはポリマーからペンダントの少なくとも1個の式IIの基を有する。



II

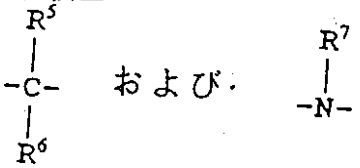
（式中、R^1、R^2、R^3およびR^4は独立に-H、-OH、-COOM、-SO_3M、-SH、-CH_2COOM、-SCH_2COOM、-P（=O）（OM）$_2$、-OP（=O）（OM）$_2$および-Yからなる群より選ばれ、ここで、R^1、R^2、R^3およびR^4のうち少なくとも1個は-Hまたは-Y以外の部分を含み；

Yは約1～10個の炭素原子を含む直鎖アルキル基、約1～約10個の炭素原子を含む枝分かれアルキル基および約6～約10個の炭素原子を含むアリール基からなる群より選ばれ；

Mはアルカリ金属カチオン、H^+およびアンモニウムカチオンからなる群より選ばれたカチオンであり；

R^1およびR^2は一緒に、またはR^3およびR^4は一緒に所望により=CHCOOHを含むことができ；

Xは独立に



からなる群より選ばれた二価部分であり；
nは0または1からなる群より選ばれた整数であり；
R^5およびR^6は独立に-H、-OH、-COOM、$-SO_3M$、-SH、$-CH_2COOM$、$-SCH_2COOM$、-P（=O）（OM）$_2$、-OP(=O)（OM）$_2$および-Yからなる群より選ばれ、ここで、MおよびYは上記に定義の通りであり；
R^7は$-CH_2COOH$、CH_2CH_2COOH、$-CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$、$-(CH_2)_6N(CH_2COOH)_2$、$-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$および$-CH_2CH_2N(CH_2COOH)CH_2CH_2OH$からなる群より選ばれた1価部分である。）。
好ましくは、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は独立に-H、-OH、-COOM、$-SO_3M$、-SH、$-CH_2COOM$、$-SCH_2COOM$および-Yからなる群より選ばれ、ここで、MおよびYは上記に定義の通りである。

II(e）.ペンダントのエチレン系不飽和基

所望により、電離線を受けたときに架橋することができるエチレン系不飽和基はポリウレタン主鎖からペンダントされていてよい。このようなペンダントのエチレン系不飽和基はセクションII(c）に記載のように、ポリウレタン主鎖からペンダントの1個以上のヒドロキシル基と反応性である官能基を更に含む少なくとも1種の化合物の化学反応により生じる。有用なヒドロキシル反応性官能基は、例えば、イソシアネート、酸塩化物および酸無水物を含む。有用な官能基含有不飽和化合物は、制限するわけではないが、イソシアナトエチルメタクリレート、アリルイソシアネート、α，α-ジメチル-m-イソプロペニルベンジルイソシアネート、（メト）アクリロイルクロリド、無水イタコン酸、トルエンジイソシアネート-ヒドロキシアルキル（メト）アクリレート付加物、およびそれらの混合物からなる群より選ばれた化合物を含む。主鎖は1つまたはそれ以上のペンダント基を有してよく、通常には、複数のペンダント基を有する。輻射線硬化性アリル部分を有するポリウレタンとペンダント輻射線硬化性メタクリレート基を有する本発明のポリウレタンとのブレンドは特に有用である。通常には約40:60～60:40の比が用いられ、好ましくは約45:55～55:45であり、最も好ましくは約50:50である。
驚くべきことに、当業界で知られている磁気バンダー中に分散することが今まで困難であった磁性顔料がペンダントカルボン酸基およびペンダント極性基を有する本発明のポリウレタンを含むバインダー中に容易に且つ完全に分散することを発見した。より詳細には、本発明のバイダーは、低いボイド体積および優れた磁気および機械特性を有するコーティングを提供する、滑らかで高い顔料充填率の磁性顔料分散体を生じる。図1および図2のデータは本発明において記載の顔料ポリウレタン相互作用の強い吸着能を支持する。

III.塩化ビニルコポリマー

本発明のカルボキシル官能性ポリウレタンポリマーは様々な塩化ビニルコポリマーと相溶性であり、この塩化ビニルコポリマーは所望によりブレンドされたものであってもよい。ブレンドは約95重量%の硬化性ヒドロキシ官能性塩化ビニルコポリマーを含む。硬化性バインダー組成物ブレンドは本発明のカルボン酸官能性ポリマーと塩化ビニルコポリマーとを調合することにより調製されることができる。ブレンドは多くの利点を有し、その利点は次を含む：このようなブレンドは良好な機械特性、詳細には硬度および靱性、および、低いポリマー濃度での磁性顔料の表面上への優れた収着性、即ち、いずれかのポリマー単独よりも優れた収着能の良好な組み合わせを提供する。これらの特性は本発明のカルボン酸官能性ポリウレタンポリマーと塩化ビニルコポリマーの充分な混和性によるものである。本発明のポリマーは磁性顔料との強固な界面および付着性を提供し、このことは、最終のコーティングの優れた摩耗特性をもたらす。良好な機械特性および顔料への優れた不可

逆性結合のこの組み合わせは当業界において既知のポリウレタン-ビニルコポリマーのブレンドでは得られない。本発明の硬化性バインダー組成物は、通常、特性の良好なバランスのために用いるならば、硬化性バインダー組成物の総重量基準で約5～約95重量%の硬化性ヒドロキシル官能性塩化ビニルコポリマーを含み、優れた特性のバランスのためには、好ましくは約25～約75重量%で含み、更に良好なバランスのためには、最も好ましくは約45～約55重量%で含む。好ましい塩化ビニルコポリマーは他の樹脂との可溶性、硬化および相溶性を促進するために、ペンダントのヒドロキシル基を含む。好ましい塩化ビニルコポリマーは顔料の分散を支援するために、ペンダント極性基をも含み、そして、所望により、熱安定性を改良するためにエポキシ基をも含む。所望の熱または機械特性を付与するために他のペンダント基は所望により存在してよい。

塩化ビニルコポリマーは、乳化重合、溶液重合、懸濁重合および塊状重合のような様々な重合法により調製されることができる。このような重合法のいずれかにおいて、分子量調節剤、重合禁止剤、および共重合用モノマーの漸増的または連続的添加は必要なら用いられてよい。好ましくは、可溶性およびポリマーブレンド相溶性の理由から、塩化ビニルモノマーは塩化ビニルコポリマーが少なくとも60重量%の塩化ビニルモノマー含有率を有するために充分な量で存在する。

ポリマー主鎖からペンダントの複数のヒドロキシル基を有する塩化ビニルコポリマーを提供するために、遊離ヒドロキシル基を含むモノマーを塩化ビニルコポリマー中に共重合させる。これらのモノマーは塩化ビニルコポリマーが約500～10,000のヒドロキシル当量を有するために充分な量で存在すべきである。ペンダントヒドロキシル基を含む適切なモノマーの例は、例えば、2-ヒドロキシルエチルアクリレート若しくはメタクリレート、ヒドロキシルプロピルアクリレート若しくはメタクリレートのようなα，β-不飽和酸のアルカノールエステル、例えば、3-ブテン-1-オール、2-ヘキセン-1-オールのようなα-オレフィン型アルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルのようなアルカノールビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドのようなアクリルアミド等を含む。別には、酢酸ビニル単位が共重合し、その後、ビニルアルコール単位が生じるように部分的にまたは完全に加水分解することができる。

塩化ビニルコポリマーは好ましくは、脱塩化水素を遅延し、そしてそれによりポリマーの安定性を改良するために、ペンダントエポキシ基を有するモノマー単位を含む。適切なモノマーの例は、アリグリシジルエーテルのような不飽和アルコールのグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート若しくはメタクリレートのようなグリシジルエステル、ブタジエンモノオキシド、ビニルシクロヘキセンモノオキシドのようなエポキシド化オレフィン等を含む。塩化ビニルモノマーは、最適効率の理由から、塩化ビニルコポリマーが約500～約30,000、好ましくは約1,000～約20,000のエポキシ当量を有する量で用いられてよい。

塩化ビニルコポリマーは顔料の湿潤および分散を支援するために極性基を含むことが必須ではないが好ましい。好ましい極性基は$-SO_3M$、$-NR_3X$、$-NR_2$、$-OSO_3M$、-COOM、$-OPO_3M$および$-PO_3M$からなる群より選ばれた極性基を含み、ここで、Mはアルカリ金属カチオン（例えば、Na^+またはK^+等）、H^+およびアンモニウムカチオンからなる群より選ばれたカチオンであり、Rは約1～約30個の炭素原子を含むアルキル、アリール、およびアラルキル基からなる群より選ばれ、そしてXはハロゲン、硫酸塩およびスルホン酸塩からなる群より選ばれたアニオンである。

極性基は極性開始剤、極性モノマーの使用またはポリマーの反応のいずれかを通して塩化ビニルコポリマー中に導入されうる。どのような方法を用いようとも、分散体レオロジーの理由から、極性基が約2,000～約100,000gのポリマー/1モル極性基、好ましくは約5,000～約30,000gのポリマー/1モル極性基の極性基当量を有するビニルコポリマーを提供するのに充分な量で存在することが望ましい。

極性開始剤の例は、制限するわけではないが、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、過酸化琥珀酸、過硫酸カリウムおよび過燐酸ナトリウムからなる群より選ばれた開始剤を含む。これらの材料は塩化ビニルの重合を開始し、そしてこのプロセスにおいて末端カルボキ

シル基、硫酸基または燐酸基を生じる。
極性基を含む好ましいモノマーはアクリル酸およびメタクリル酸エステルおよびアミド、酸無水物およびスチレン系モノマーからなる群より選ばれたモノマーを含む。好ましい極性基は第四級アンモニウム基、スルホン酸基、燐酸基およびカルボキシル基である。これらの極性モノマーの特定の組み合わせも有利であり、例えば、第四級アンモニウムおよび燐酸基の組み合わせは有利である。メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリルオキシエチル酸ホスフェート、アクリルアミドプロピルナトリウムスルホネート、ナトリウムスチレンスルホネート、アクリル、メタクリルまたはマレイン酸無水物、およびマレイン酸は特定の特に好ましいビニルコモノマーである。有用な極性モノマーの例は、制限するわけではないが、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート、無水マレイン酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの燐酸エステル、メタクリルオキシエチルメチルアンモニウムクロリド、それらの塩、およびそれらの混合物からなる群より選ばれた極性モノマーを含む。
極性基を生じるポリマーの反応の例は、
（i）ペンダントの酸官能基を生じる、無水琥珀酸と塩化ビニルコポリマー上のヒドロキシル基との反応、および、
（ii）第四級アミンを生じる、第三級アミンと塩化ビニルコポリマー上のエポキシ基との反応、
である。
共重合しうる他のタイプのモノマーは、ビニル酢酸のような様々な種類のビニルエステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびブチルメタクリレートのようなアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、並びに、ビニルエーテル、アクリルアミド、メタクリルアミド、無水マレイン酸のような他の不飽和モノマー、並びに、それらの混合物からなる群より選ばれたモノマーを含む。
特定の好ましい塩化ビニルコポリマー樹脂は米国特許第4,816,683号（Sekisui Chemical）に記載されている。これらは、塩化ビニル、ヒドロキシプロピルアクリレート、メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドおよびメタクリルオキシエチルホスフェートのコポリマーである。これらはSekisui Chemical Co.により製造された市販の“S-LEC E-C”樹脂（E-C130およびE-C110）と同様または同一であると考えられる。ベンダーにより供給された情報によると、これらは約84%塩化ビニル、16%ヒドロキシアクリルモノマー（重量%）であり、そして第四級アンモニウムモノマーを含めた他のモノマーを少量部分で含む。
別の好ましいクラスの塩化ビニルコポリマーはNippon Zeon Co.から市販のスルホン化ビニル“MR”樹脂（MR-110、MR-113、MR-120その他）である。このタイプのポリマーは米国特許第4,707,410号および第4,707,411号（Nippon Zeon）に記載されている。好ましい樹脂の組成物はおおよそ次の通りである:20,000スルホネート当量、2000ヒドロキシル当量および5500エポキシ当量。
他の有用な塩化ビニルコポリマーはUnion CarbideのUCARMAGバインダー528であり、それはカルボキシル基（約5600g/モル）およびヒドロキシル基（850g/モル）を含み、そして米国特許第4,985,314号に記載されている。
極性官能基を含まない塩化ビニルコポリマーもある場合には有用であることができる。例はUnion CarbideのVAGHであり、それはヒドロキシル当量が約750g/モルであるように加水分解した酢酸ビニルおよび塩化ビニルを含む。
IV.磁気媒体における使用のためのポリマーまたはポリマーブレンドの分散体
ここに記載されるバインダーは、両面および片面の両方のテープのような磁気媒体、ビデオテープ、コンピュータテープおよびデータカートリッジテープ並びにディスケットを調製するために用いられることができる。
磁性顔料または磁化可能な顔料は本発明のバインダー中に容易に分散されることができ、

分散は取り込まれた酸性部分により容易になる。本発明のポリマーまたはポリマーブレンド中での磁性顔料の分散体の調製は比較的に直接的である。様々な顔料は用いられてよく、制限するわけではないが、酸化第二鉄；γ-酸化第二鉄；コバルトドープされたγ酸化第二鉄；二酸化クロム；鉄；鉄-コバルト；コバルト；ニッケル；コバルト-ニッケル；コバルト-燐；バリウムフェライト；およびそれらの混合物からなる群より選ばれた顔料を含む。

様々な充填率、密度、溶剤系、補助剤等は用いられてよいことが予測される。次の条件は典型的であり、下記の実施例において報告する分散体の幾つかの調製において用いられた（特に指示がないかぎり重量部である）。表面積50m^2/gおよび950 Oerstedの粉末保磁力を有する（Co-γFe_2O_3）のような顔料約100部；バインダー（即ち、ポリマーまたはポリマーブレンド）約15～40部；および溶剤約150～400部をスチールまたはガラス混練媒体約750部とスチール容器内で合わせ、顔料が完全に分散するまで攪拌して混練した。

本発明の塗布され、そして乾燥された分散体は容易に硬化した。硬化は、バインダーポリマーの架橋が起こり、得られた硬化したポリウレタンポリマーを寸法安定にし、そして普通溶剤中に本質的に不溶性とするプロセスである。硬化の1つの方法は多官能性イシソアネート硬化剤の使用を必要とし、そのイソシアネート基は本発明のポリマー上に存在することができるヒドロキシル基と反応することができる。通常には、顔料、溶剤およびバインダーを含む分散体を調製した後に硬化剤が加えられる。通常の硬化剤は、例えば、トリメチロールプロパンを含めたポリオールの混合物によるトルエンジイソシアネートの付加物のよなトリイソシアネートを含む。1つのこのような材料はMobay Chemical CompanyからMONDUR（商標）CB-601の商品名で供給されている。典型的な硬化剤はポリイソシアネート化合物であり、例えば、MONDUR（商標）CB-601、MONDUR（商標）CB-75、MONDUR（商標）MRS(全てMobay Chemical Companyから入手可能）、DESMODUR L（商標）（Bayer A.G.から入手可能）およびCORONATE L（商標）（Nippon Polyurethaneから入手可能）である。更なるイソシアネート硬化剤は米国特許第4,731,292号に記載されている。硬化剤は好ましくはバインダーの重量を基準に約1～200重量%の比率で加えられる。バインダー重量は本発明のポリマーと、それとブレンドされる塩化ビニルコポリマーのような任意のバインダーとの合計の重量を指す。

得られた分散体はナイフ塗布法を用いてポリエチレンテレフタレート（PET)フィルムのような支持体に容易に塗布されることができる。磁気塗膜材料が塗布されることができる支持体の例は、制限するわけではないが、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレン-2,6-ナフタレートのようなポリエステル；セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートのようなセルロース誘導体；ポリカーボネート；ポリ塩化ビニル；ポリイミド；ポリアミド；アルミニウムおよび銅のような金属；および紙からなる群より選ばれた支持体を含む。塗布直後で、溶剤がまだ存在しており、バインダーが実質的に未硬化である間に、通常には、塗布した基材に磁場を与え、磁性粒子を配向させる。塗布および配向の後、基材を溶剤から乾燥し、そして硬化させる。硬化は顔料を配向して保持する。硬化は室温または高温（50～60℃）のいずれかで起こすことができる。

硬化の別の方法は、エチレン系不飽和基のような輻射線硬化性部分を含むポリマーバインダーの輻射線照射を必要とするものである。塗布し、そして乾燥し分散体の輻射線照射は、当業界において知られている実務により、あらゆるタイプの電離線、例えば、電子ビームまたは紫外線により行われることができる。好ましくは、硬化は、約100～約400keV、好ましくは約200～約250keVの範囲のエネルギーレベルの約1～約20メガラド、好ましくは約4～約12メガラド、そしてより好ましくは約5～9メガラドの範囲の量の電子ビーム照射により行われる。電子ビーム照射は周囲雰囲気または不活性雰囲気で行われることができるが、オゾンレベルを低くし、そして硬化率を上げるために安全手段として不活性雰囲気を用いることが好ましい。「不活性雰囲気」とはフルーガス、窒素または貴ガスを含み、そして500ppm未満の酸素含有率を有する雰囲気である。好ましい不活性雰囲気は酸素含有率が約75ppm未満の窒素雰囲気である。

当業界において知られている様々な添加剤は本発明の分散体中に加えられてよい。分散体はヘッドクリーニング剤、潤滑剤、分散剤および湿潤剤からなる群より選ばれた添加剤を更に含んでよい。米国特許第4,731,292号および第4,784,907号に開示されているような潤滑剤は望ましい摩擦および加工特性を得るために加えられてよいと考えられる。有用な潤滑剤の例は、制限するわけではないが、C_{10}-C_{22}脂肪酸、C_1-C_{18}脂肪酸エステルおよびそれらの混合物からなる群より選ばれた潤滑剤を含む。有用な潤滑剤の他の例はシリコーンオイルのようなシリコーン化合物、フルオロケミカル潤滑剤、フルオロシリコーンおよび、無機またはプラスティック材料粉末のような粒状潤滑剤からなる群より選ばれた潤滑剤を含む。好ましい潤滑剤はミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸およびそれらのブチルおよびアミルエステルからなる群より選ばれた潤滑剤を含む。通常には、潤滑剤の混合物は用いられ、特に脂肪酸および脂肪酸エステルの混合物は用いられる。

明細書中に記載のバインダーが磁気媒体のバックコートとして用いられるならば、バックコートは所望により更に磁化可能でない顔料、例えば、カーボンブラック、グラファイト、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカゲル、炭酸カルシウム、硫酸バリウムおよびそれらの混合物からなる群より選ばれた顔料を含むことができる。

分散体は、顔料を分散させるために、有効量の適切な分散剤、好ましくは顔料重量基準で約1～約10重量%の分散剤を含んでよい。適切な分散剤は、制限するわけではないが、レチシンおよび第四級アンモニウムアセテートまたはホスフェート、例えば、EMCOL（商標）アセテート、エチレンオキシドおよび無水酢酸で第四級化したジエチルエタノールアミンのポリプロピレンオキシド付加物であって、約2300の数平均分子量を有するもの、およびEMCOL（商標）ホスフェート、エチレンオキシドおよび燐酸で第四級化したジエチルエタノールアミンのポリプロピレンオキシド付加物からなる群より選ばれた分散剤を含む。両方ともWitco Chemical Co.から入手可能であり、そして米国特許4,837,082号に開示されている。

分散体は顔料の重量基準で約1～約10重量%の湿潤剤を更に含むことができる。適切な湿潤剤は、制限するわけではないが、グリセロールのモノ-ホスホリル化プロピレンオキシド付加物、例えば、1モルのグリセリンと10～11モルのプロピレンオキシドとの反応生成物と、1モルのオキシ塩化燐との反応生成物からなる群より選ばれた湿潤剤を含む。

有用なヘッドクリーニング剤の例は、制限するわけではないが、米国特許第4,784,914号および第4,731,292号に開示されたヘッドクリーニング剤を含む。このようなヘッドクリーニング剤の例は、制限するわけではないが、約2ミクロン未満の粒径のアルミナ、二酸化クロム、α酸化鉄および二酸化チタン粒子からなる群より選ばれたヘッドクリーニング剤を含み、それは、約5以上のMohs硬度を有し、且つ、磁性顔料100部に対して約0.2～20部の範囲の量で加えられる。

詳細な説明は、本発明に係るポリマーブレンドおよびそれから作られた分散体の例示の調製を含む。全ての部、百分率、比等は、実施例を含めて明細書全体にわたって、特に指示がないかぎり重量基準である。次の実施例において、次の薬品を用いた。

TONE（商標）0210-Union Carbideにより製造されたポリカプロラクトンジオール、約825の数平均分子量および約415のヒドロキシル当量。

DURACARB（商標）124-ポリカーボネートジオール、約2000の数平均分子量、PPG Industries, Inc.から供給。

ネオペンチルグリコール-低分子量ジオール、104の数平均分子量、52のヒドロキシル当量、好ましい特性を付与するための添加剤、

TONE（商標）0305-Union Carbideから供給されたポリカプロラクトントリオール、約540の数平均分子量および約180のヒドロキシル当量。

ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）-イソシアネート、数平均分子量250、イソシアネート当量125。

MONDUR（商標）CB-601-Mobay Chemical Companyから入手可能なトリオールである。CB-601は10.4%のNCOを含むジオールおよび不定のトリオールのトルエンジイソシアネートベースの付加物であり、エチレングリコールジアセテート中で60%溶液として供給される。

MEK-メチルエチルケトン。

用語の定義

当量

用語「当量」は、官能基または部分に関して明細書中で用いるときに、官能基のモルまたは（グラム）当量当たりのポリマーの質量を指す。

直角比

残留飽和誘導または残留磁化（Br）の飽和誘導または飽和磁化（Bm）に対する比である直角比（Br/Bm）は分散体中の磁性粒子の有効性を示す。ランダム配向粒子では、直角比は0.5であり、理想的な完全に配向した粒子では、比は1.0であり、この為、値が高いほど良好である。

内部粘度

各組成物の内部粘度は各組成物の分子量の比較するために測定された。10ミリリットルのポリマー溶液（テトラヒドロフラン中0.5g/デシリットルポリマー）の流れ時間および溶剤の流れ時間を測定するために、25℃で制御したウォーターバス中でWescan#50粘度計を用いた従来の手段により内部粘度を測定した。各実験で、内部粘度はデシリットル/gで報告される。

ICI年度

様々な磁気媒体バインダー分散体のICI粘度をICIローテーティングコーンおよびResearch Equipment,Ltd.（ロンドン）のフィックスドプレート粘度計で測定し、センチポアズで粘度を提供する。

滑らかさ

様々な磁気媒体バインダー分散体の滑らかさは顕微鏡試験で決定された。それはいかなる離散粒子も実質的に存在しないことを示す。分散体の均質性を定量的に判断した。

光沢

「光沢」は観測角45°で反射した45°の入射角での光の百分率を指し、Pacific Scientific Glossgard II 45°グロスメーターで測定された。

Gn

Gnは飽和保磁力分散の無次元測定値であり、次のように示される。

Gn=（Hc）/（ΔHc）

（式中、ΔHcは1/2ピーク高さの保磁力の幅である。）。Gnは場分散反転の逆数である。

試験方法

顔料吸着

ポリマーの磁性顔料上への吸着の度合いを次のように決定した:10gの磁性顔料を15gのメチルエチルケトンおよび顔料重量基準で1～15重量%のポリマーバインダーと遠心分離試験チューブ内で混合した。得られたスラリーを超音波浴で1時間攪拌し、その後、良好な混合および吸着過程の平衡への到達を確実にするために更に24時間ロールした。試験チューブを45分間遠心分離し、上層液中のポリマー濃度を重量分析手段で分析した。顔料表面に吸着したポリマーの量を次の式で計算した。

吸着量（即ち、mgポリマー/g顔料）=Mo（Ci-Ce）

（式中、Mo=顔料単位重量当たりのポリマーおよび溶剤の合計量であり、

Ci=初期ポリマー重量分率であり、

Ce=平衡ポリマー重量分率である。）

ポリマーのBaFe顔料上への吸着の結果を図1および2に示す。

例1

20,000当量のクエン酸ポリカーボネートポリウレタン

1リットルのフラスコに97.9gのDURACARB（商標）124ポリカーボネートジオール（0.98当量）、25.9gのネオペンチルグリコール（0.498当量）、0.1gのジブチル錫ジラウレートおよび381gのMEKを入れた。50gのMEKを蒸留し、次に、96.8gのジフェニルメタンジイソイアネート（0.775当量）を加えた。この溶液を1時間加熱還流し、その後、2.66gのクエン酸（0.028当量）を加え、その後還流を1時間続けた。それから、54.38g（0.302当量）TONE

（商標）0305ポリカプロラクトントリオールおよび更なる82gのMEKを加え、そして還流を更に2時間続けた。

例2

20,000当量のクエン酸ポリカーボネートポリウレタン

例1の手順に従ったが、48.8g（0.115当量）のTONE（商標）ポリカプロラクトンジオール、、11.7gのネオペンチルグリコール、0.1gのジブチル錫ジラウレート、それぞれ223gおよび79gの量の合計で302gのMEK、57.87gのジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）（0.463当量）、1.6gのクエン酸（0.016当量）、42.73gのTONE（商標）0305ポリカプロラクトントリオールおよび最後に1.48gのMDIを用いた。最終内部粘度は0.24dl/gであった。計算値のクエン酸当量は20,000であった。計算値のヒドロキシル当量は1400であった。

例3

20,000当量のメルカプト琥珀酸ポリウレタン

例1の手順に従ったが、7.5kgのTONE（商標）0210ポリカプロラクトンジオール（17.7当量）、1.9kgのネオペンチルグリコール（36.7当量）、10.2gのジブチル錫ジラウレート、それぞれ27kgおよび9kgの合計で36kgのMEK、8.9kgのMDI（71.2当量）、195.8gのメルカプト琥珀酸（1.5当量）、6.6kgのTONE（商標）0305ポリカプロラクトントリオール（36.7当量）および更に最後に590gのMDI（4.72g）を用いた。最終内部粘度は0.28dl/gであった。計算値のメルカプト琥珀酸当量は19,600であった。計算値のヒドロキシル当量は1425であった。

比較例A

20,000当量のジメチロールプロピオン酸ポリウレタン

例1の手順に従ったが、48.8gのTONE（商標）0210ポリカプロラクトンジオール（0.115当量）、11.7gのネオペンチルグリコール（0.225当量）、0.1gのジブチル錫ジラウレート、それぞれ222gおよび79gの合計で301kgのMEK、57.86gのMDI（0.463当量）、1.1gのジメチロールプロピオン酸（0.016当量）、42.73gのTONE（商標）0305ポリカプロラクトントリオールおよび最後に1.48gのMDIを用いた。最終内部粘度は0.26dl/gであった。計算値のジメチロールプロピオン酸当量は20,000であった。計算値のヒドロキシル当量は1400であった。

例4

メタクリレート官能性メルカプト琥珀酸ポリウレタン

メタクリレート官能性ポリウレタンを調製するために、27.0g（0.17当量）のイソシアナトエチルメタクリレートおよび数滴のジブチル錫ジラウレートを例3のメルカプト琥珀酸ポリウレタンのMEK中の43.6%溶液600g（0.17当量）に1リットルボトル内で加えた。ボトルを密閉し、そして混合物を55℃で16時間加熱した。室温への一冷却時に、反応混合物の赤外線分析は残存イソシアネートを示さなかった。計算値のメタクリレート当量は1650であった。

例5

アリル官能性メルカプト琥珀酸ポリウレタン

2リットルフラスコに、214gのTONE（商標）2010ポリカプロラクトンジオール（0.503当量）、30.1gのネオペンチルグリコール（0.579当量）、30gの3-アリルオキシ-1,2-プロパンジオール（0.454当量;Aldrich Co.から入手可能）および862gのMEKを加えた。75gのMEKを留去し、混合物を乾燥した。その後、229.4gのジフェニルメタンジイソシアネート（1.835当量）および0.2gのジブチル錫ジラウレートを加え、そして混合物を2時間加熱還流した。混合物を50℃に冷却し、その後、4.5gのメルカプト琥珀酸（0.03当量）、86.2gのTONE（商標）00305ポリカプロラクトントリオールおよび129gのMEKを加えた。反応混合物を1時間加熱還流し、その後、3gのジフェニルメタンジイソシアネートを加え、そして更に2時間還流を続けた。最終内部粘度は0.30dl/gであった。計算値のヒドロキシル当量は3000であった。計算値のアリルオキシ当量は2600であった。

例6～9

分散体の調製

本発明のバインダー中の磁性顔料の分散体を調製するために、スチール媒体を用いたボールミルに記載の原料を別個に導入し、そして2時間分散させた。各々の得られた分散体を100μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルムにナイフコーターで塗布し、この塗布されたフィルムを、塗布直後に、1800ガウスの平行磁場に約1秒間放置した。乾燥時に、磁性層は約4～5μmの厚さを有した。分散体の粘度、直角比、45°光沢、飽和保磁力、および得られた磁気テープの出力を表1に示す。

例6

100部のバリウムフェライト顔料、7.5部のE-C1300塩化ビニルコポリマーバインダー（Sekisuiから入手可能）、2部のミリスチン酸、1部のステアリン酸ブチル、3部のポリイソシアネート（MONDUR（商標）CB-601、Mobayから入手可能）および7.5部の例1のクエン酸ポリマーの分散体を109部のメチルエチルケトン、54部のシクロヘキサノンおよび18部のトルエン中で調製した。

例7

例6の手順に従ったが、例3のメルカプト琥珀酸ポリマーを例1のクエン酸ポリマーの代わりとした。

比較例8

例6の手順に従ったが、比較例Aのジメチロールプロピオン酸ポリマーを例1のポリマーの代わりとした。

例9

例7の手順に従ったが、バリウムフェライト顔料をコバルト-酸化鉄顔料で置き換えた。

表I

例	Br(ガウス)	直角比	保磁力Hc(Oe)	45° 光沢	粘度10000 秒$^{-1}$
6	1577	0.876	1486	69	43
7	1412	0.841	1505	69	25
8	1204	0.821	1496	46	25
9	1575	0.830	775	なし	37

表Iのデータが示すように、本発明のバインダーで調製した例6および例7の分散体は非キレート化性ポリウレタンで調製したバインダーよりも改良した電磁特性を示す。これは残存磁化（Br）および高い直角比から示される。より高い45°光沢値もポリマーバインダーと磁性顔料が高度な相互作用を示し、より滑らかなコーティング生じることを示す。例9のバインダーも酸化鉄顔料を用いて満足できる電磁特性を示すことを示している。

例10

10,000当量のクエン酸ポリカプロラクトンポリウレタン

例1の手順に従ったが、51.6g（0.121当量）のTONE（商標）0210ポリカプロラクトンジオール、10.8g（0.208当量）のネオペンチルグリコール、0.1gのジブチル錫ジラウレート、58.8g（0.470当量）のジフェニルメタンジイソシアネート、それぞれ236gおよび59gの295gのMEK、3.1g（0.016当量）のクエン酸、39.1g（0.217当量）のTONE（商標）0305ポリカプロラクトントリオールを用いた。最終内部粘度は00.24dl/gであった。計算値のクエン酸当量は10,000であり、計算値のヒドロキシル当量は1500であった。

例11

5,000当量のクエン酸ポリカプロラクトンポリウレタン

例1の手順に従ったが、50.0g（0.118当量）のTONE（商標）0210ポリカプロラクトンジオール、13.7g（0.264当量）のネオペンチルグリコール、0.1gのジブチル錫ジラウレート、66.9g（0.535当量）のジフェニルメタンジイソシアネート、それぞれ196gおよび73gの279gのMEK、5.8g（0.03当量）のクエン酸、55.6g（0.31当量）のTONE（商標）0305ポリカプロラクトントリオールを用いた。最終内部粘度は0.24dl/gであった。計算値のクエン酸当

量は5,000であった。計算値のヒドロキシル当量は1800であった。

例12

16gのバリウムフェライト（Toda Co.,Hiroshima,JpanのST50125）および2.6gの表IIに示したポリマーまたはポリマーブレンドの分散体を7.5gのMEK、2.5gのトルエンおよび2.5gのシクロヘキサンノンの混合物中で、スチール混練容器内でスチール媒体を用いて調製した。容器をペイントシェーカーで合計2時間振盪し（1時間振盪、1時間冷却、1時間振盪、1時間冷却）、そこで容器を開放し、9。8gのMEK、3.3gのトルエン、3.3gのシクロヘキサノンおよび0.8gの酸化アルミニウムヘッドクリーニング剤を加えた。15分間の更なる振盪後、試料を冷却し、約3ミル（76.2μm）の厚さで塗布した。角コーティングの光沢および磁気性能結果を表IIに示す。30より大きな光沢値および約0.2より大きなGn値はこの顔料に関して良好であると考えられ、そした値が高いほどよい。このことは本発明のポリマーが顔料を分散させるのに有効であることを示し、そした本発明のブレンドは驚くほどの相乗効果を示す-ブレンドはしばしば単独で用いたいずれの成分よりも有効であることを示す。

表II

ポリマー	クエン酸当量	45°光沢	Gn
例11	5,000	65	2.26
E-C130/ 例11 50/50	5,000	49	3.32
E-C130/ 例10 50/50	10,000	48	2.95
例10	10,000	39	2.04
E-C130		33	2.75
E-C130/ 例2 50/50	20,000	31	2.48
例2	20,000	14	1.79

例13

20gのニトリロトリ酢酸（0.1.5当量）を32.4gの酢酸無水物（0.317当量）と36gのジメチルアセトアミド溶剤中で混合した。反応混合物を3時間加熱し、透明な琥珀色の溶液を得た。揮発分を真空蒸留し、約30gの褐色液体を残し、それを100gのMEKで希釈した。存在する少量の不溶物を濾過して、捨てた。ロータリーエバポレーターを用いて殆どのMEKを濾液から除去し、22.2gの褐色の粘性液体が残った。その赤外線スペクトルは無水ニトリロトリ酢酸と一致した。

例14

10,000当量の無水ニトリロトリ酢酸ポリカプロラクトンポリウレタン

1リットルのフラスコに、51.6g（0.121当量）のTONE（商標）0210ポリラクトンジオール、10.8g（0.208当量）のネオペンチルグリコール、0.1gのジブチル錫ジラウレート、および182gのMEKを加えた。56.1g（0.45当量）のジフェニルメタンジイソシアネートを加え、そして混合物を約1時間75℃で加熱した。37.3g（0.21当量）のTONE（商標）0305ポリカプロラクトントリオールを加え、次に、2.8gの例13の無水ニトリロトリ酢酸および56gのMEKを加えた。混合物を75℃で3時間保持し、そのとき、赤外線スペクトルの1773および1824cm^{-1}の酸無水物ピークは消失した。計算値のニトリロトリ酢酸当量は10,000であった。計算値のヒドロキシル当量は1850であった。

例15

10,000当量のニトリロトリ酢酸ポリウレタンから製造した分散体

A.48gのバリウムフェライト（Toda Co.,Hiroshima,JapanのS50100）および8.4gの例14のポリマーの分散体を合計で84gのMEK中で調製し、そして例6～9の手順に従ってPETフィル

ム上に塗布した。直角比および光沢結果を表IIIに示す。

表III

バインダー	直角比	光沢
例14	0.67	4
例14/E-C130 50/50	0.80	53

顔料のバリウムフェライトを分散させるのが困難であるこの場合において、例14のポリウレタンは粒子を分散させることができたが、凝集が起こった。例14のポリウレタンと塩化ビニルコポリマーの組み合わせは凝集を抑制し、そして良好な分散体を生じた。

例16

20,000当量のリンゴ酸ポリカプロラクトンポリウレタン

例1の手順に従ったが、55.9g（0.132当量）のTONE（商標）0210カプロラクトンジオール、11.7g（0.225当量）のネオペンチルグリコール、0.1gのジブチル錫ジラウレート、59.3g（0.475当量）のジフェニルメタンジイソシアネート、それぞれ192および59gの251gのMEK、1.1g（0.008当量）のリンゴ酸、39.4g（0.219当量）TONE（商標）0305ポリカプロラクトントリオールを用いた。最終内部粘度は0.26dl/gであった。計算値のリンゴ酸当量は20,000であった。計算値のヒドロキシル当量は1800であった。

例17

20,000当量の酒石酸ポリカプロラクトンポリウレタン

例1の手順に従ったが、55.9g（0.132当量）のTONE（商標）0210カプロラクトンジオール、11.7g（0.225当量）のネオペンチルグリコール、0.1gのジブチル錫ジラウレート、59.3g（0.475当量）のジフェニルメタンジイソシアネート、それぞれ192および59gの251gのMEK、1.3g（0.008当量）のD,L-酒石酸、39.4g（0.219当量）TONE（商標）0305ポリカプロラクトントリオールを用いた。最終内部粘度は0.29dl/gであった。計算値の酒石酸当量は20,000であった。計算値のヒドロキシル当量は1800であった。

例18

20,000当量のジメルカプト琥珀酸ポリカプロラクトンポリウレタン

例1の手順に従ったが、56.5g（0.138当量）のTONE（商標）0210カプロラクトンジオール、12.2g（0.235当量）のネオペンチルグリコール、0.1gのジブチル錫ジラウレート、62.0g（0.496当量）のジフェニルメタンジイソシアネート、それぞれ202および62gの264gのMEK、1.6g（0.009当量）の2,3-ジメルカプト琥珀酸、41.2g（0.229当量）TONE（商標）0305ポリカプロラクトントリオールを用いた。最終内部粘度は0.26dl/gであった。計算値のジメルカプト琥珀酸当量は20,000であった。計算値のヒドロキシル当量は1500であった。

例19

分散体の調整

次の成分を別個に0.5リットルステンレススチール混練容器に導入し、分散体を形成するように5時間にわたって1500RPMでその中で混合し、そして分散させた:81gの酸化鉄顔料ISK（Ishihara Sangyo Kaisha,Ltd.,Tokyo）、192gのメチルエチルケトン、600gのスチール媒体（1.3mm直径）および27gの本発明のポリマー。

得られた分散体をポリエチレンテレフタレートフィルムにナイフコーティング手段により塗布し、そして得られた塗布されたフィルムを14000ertedの平行磁場に約1秒間放置した。得られた磁性層は約5μmの厚さを有した。上記の例のテープ調製用分散体の粘度を評価した。上記の実施例において調製した磁気テープの直角比および光沢も測定した。滑らかさ（顕微鏡下で調べた）および分散体粘度および直角比データを表IVに示す。

表IV

例	バインダー	分散体の品質	ブルックフィールド粘度	直角比
19	例16	滑らか	52% 固体で15000	0.77
20	例17	滑らか	36% 固体で3750	0.69
21	例18	滑らか	36% 固体で1840	0.75

表IVのデータはバインダー16、17および18は滑らかな分散体を提供し、そして配向することができる。

本発明は特定の実施例に関連付けて説明してきたが、更なる変更が可能であることを理解すべきである。ここでの請求の範囲は明細書中に記載されたものと化学的に等価であると当業者が認識する変更をも包含することが意図されている。

【図１】

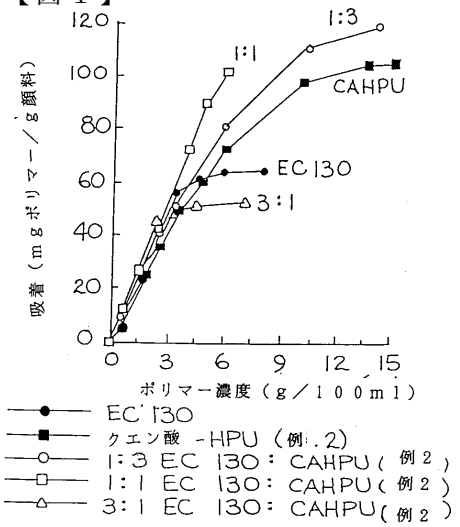


Fig.1

【図２】

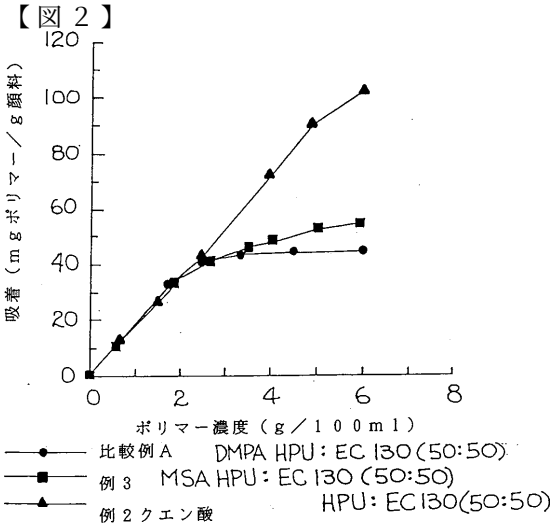


Fig.2

フロントページの続き

(72)発明者　カールソン，ジェームス　ジー.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７（番地なし）
(72)発明者　トゥルオング，ジャック　ジー.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７（番地なし）
(72)発明者　アンダーソン，ジェフリー　ティー.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７（番地なし）
(72)発明者　ロット，ネルソン　ティー.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７（番地なし）

審査官　吉宗　亜弓

(56)参考文献　特開平０４－０２０５１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２１７０２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１０２６３４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１４６４３２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２４６１３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３２９７３２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08G 18/00 - 18/87
C09D175/00 - 175/16
CA(STN)
REGISTRY(STN)