

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93114979.7

[51]Int.Cl⁵

C09D 4/00

[43]公开日 1994年8月10日

[22]申请日 93.11.23

[30]优先权

[32]92.11.24[33]US[31]07/981,073

[71]申请人 明尼苏达州采矿和制造公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 G·L·艾安 B·T·格里斯

N·T·罗托

S·K·帕泰尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 侯天军

C09D 5/23 G11B 5/62

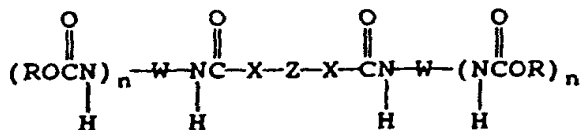
说明书页数: 34 附图页数:

[54]发明名称 可辐射固化低聚物及以其制备的磁性录
制材料

[57]摘要

本发明公开了具有下列分子式的一组新颖可辐射
固化低聚物:

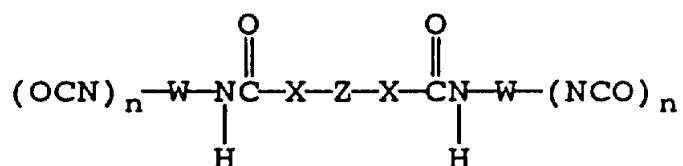
式中: 每个 R 相互独立地表示含有至少一个可辐
射固化基团的有机基团; 每个 n 相互独立, 至少为
1; 每个 W 相互独立地表示化合物为 n+1 的有机基
团; X 是氧或 -N(R⁰) - (其中 R⁰ 是 H), C₁-C₁₀
的直链、支链或环状烷基, 或者是连接双亲核试剂的
二个氮原子的二价有机基团; 和 Z 是二价有机基团。
另一方面, 本发明涉及上述可辐射固化低聚物的制备
方法。本发明还涉及使用上述可辐射固化低聚物的磁
性录制材料。



权 利 要 求 书

1. 可辐射固化低聚物的制备方法,它包括下列步骤:

(a)至少一种分子式为 $W-(NCO)_{n+1}$ 的多官能基异氰酸酯与分子式为 $H-X-Z-X-H$ 的双亲核试剂反应,其中多官能基异氰酸酯与双亲核试剂的摩尔比约为 2 : 1,这样形成具有下列分子式的低聚物前体



其中:

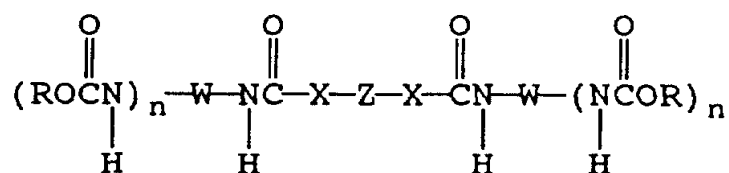
每个 n 相互独立,至少为 1;

每个 W 相互独立地表示化合价为 $n+1$ 的有机基团;

X 是氧或 $-N(R^0)-$ (其中 R^0 是 H), C_1-C_{10} 的直链、枝链或环状烷基,或者是连接双亲核试剂的二个氮原子的二价有机基团;
和

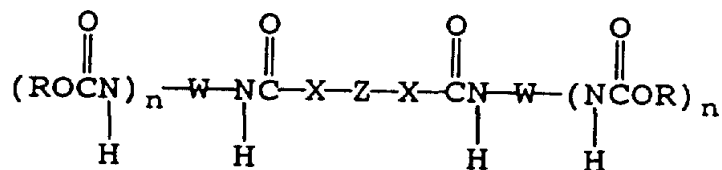
Z 是二价有机基团。

(b)该低聚物前体与至少一种分子式为 $R-OH$ 的醇反应,醇与低聚物前体的摩尔比至少为 $2n : 1$,从而制得具有下列分子式的可辐射固化低聚物



其中每个 R 相互独立地表示包括至少一个可辐射固化基团的有机基团。

2. 具有下列分子式的可辐射固化低聚物



其中：

每个 R 相互独立地表示含有至少一个可辐射固化基团的有机基团；

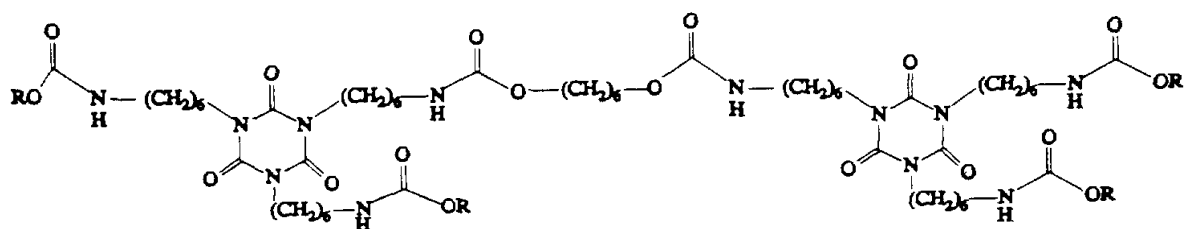
每个 n 相互独立，至少为 1；

每个 W 相互独立地表示化合价为 $n+1$ 的有机基团；

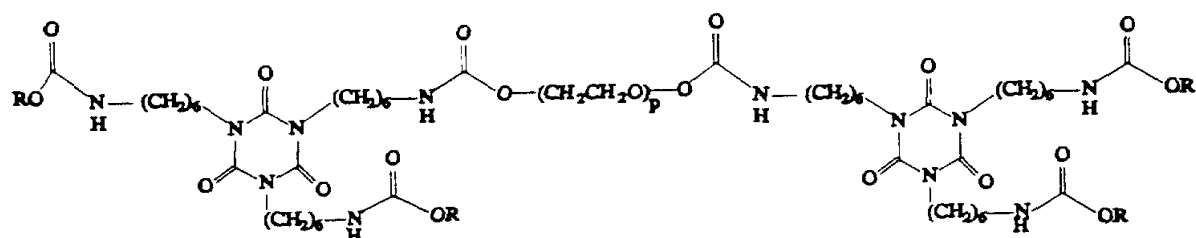
X 是氧或 $-N(R^0)-$ (其中 R^0 是 H)， C_1-C_{10} 的直链、枝链或环状烷基，或者是连接双亲核试剂的二个氮原子的二价有机基团；
和

Z 是二价有机基团。

3. 权利要求 2 的可辐射固化低聚物，其中可辐射固化低聚物的分子式为：

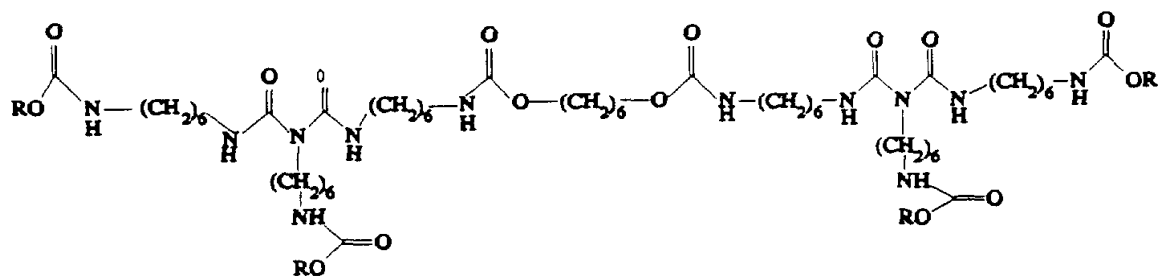


4. 权利要求 2 的可辐射固化低聚物,其中可辐射固化低聚物的分子式为:

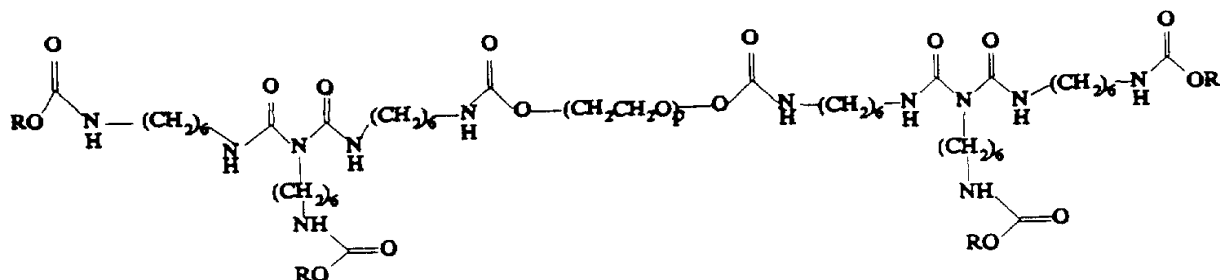


其中下标 p 的平均值为约 20—约 25。

5. 权利要求 2 的可辐射固化低聚物,其中可辐射固化低聚物的分子式为:



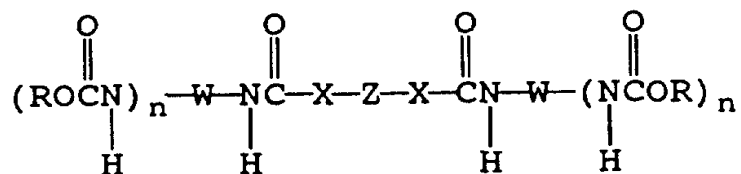
6. 权利要求 2 的可辐射固化低聚物, 其中可辐射固化低聚物的分子式为:



其中下标 p 的平均值为约 20—约 25。

7. 磁性录制材料, 它包括不可磁化基材及在该基材上的磁性涂层, 其中磁性涂层包括分散于聚合物粘合剂中的磁性颜料, 该聚合物粘合剂是包括下列组分的辐射共混物:

(a) 具有下列分子式的可辐射固化低聚物



其中:

每个 R 相互独立地表示含有至少一个可辐射固化基团的有机基团;

每个 n 相互独立, 至少为 1;

每个 W 相互独立地表示化合价为 $n+1$ 的有机基团;

[illegible]
$$\text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2)_6-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2)_6-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$$

— 6 —

说明书

可辐射固化低聚物及其制备 的磁性录制材料

本发明涉及一组新颖的可辐射固化低聚物,它含有多个氨酯键和/或脲键和多个可辐射交联基团。本发明还涉及使用这种低聚物的磁性录制材料。

磁性录制材料一般包括在不可磁化基材的至少一面上涂布的可磁化涂层。对于具体的磁性录制材料,可磁化涂层包括分散于聚合物粘合剂中的磁性颜料。可磁化涂层也可以含有其它组分如润滑剂、研磨剂、热稳定剂、抗氧化剂、分散剂、湿润剂、抗静电剂、杀真菌剂(*fungicides*)、杀菌剂(*bacteriocide*)、表面活性剂、涂料助剂、非磁性颜料等等。

某些磁性录制材料(如柔软的录音磁带),为改进材料的耐久性、传导性和音轨(*tracking*)性能,还含有涂布于不可磁化基材的另一面上的背面涂层。该背面涂料一般包括聚合物粘合剂,但也可以包括其它组分如润滑剂、研磨剂、热稳定剂、抗氧化剂、分散剂、湿润剂、抗静电剂、杀真菌剂(*fungicides*)、杀菌剂(*bacteriocide*)、表

面活性剂、涂料助剂、非磁性颜料等等。

大多数传统磁性录制材料的可磁化涂层和背面涂层(如果有的话)都是用需要固化的材料制成的,固化是为了使磁性录制材料具有适宜的物理和机械性能。为制备这种磁性录制材料,将可磁化涂层或背面涂层的未固化组分适宜地溶解于合适的溶剂中,并且研磨以得到均匀的分散体,然后将该分散体涂布在不可磁化的基材上,然后干燥涂层,用研光机研光(如果需要的话),然后固化。

可以用很多方法进行固化。一种方法是,可磁化涂层或背面涂层的聚合物粘合剂衍生于羟官能基聚合物,通过羟官能基和异氰酸酯交联剂之间的化学反应而固化。通常仅在分散体涂布于基材前将异氰酸酯交联剂加入分散体中。

但是,该方法有数个缺点。例如,在固化反应进行到足够的程度以前,涂层只有很差的湿态强度。因而,除非该制造工艺采用麻烦且耗费的延长时间,否则涂层在随后的加工时很易于损坏。另外,异氰酸酯交联剂加入分散体以后,随着交联反应的发生,该分散体的粘度将逐渐增大。经过一段时间,分散体的粘度变得足够大以至于它非常难于过滤和涂布到不可磁化的基材上。

可辐射固化的分散体已被用作替代异氰酸酯固化的配方。对于可辐射固化分散体,将分散体涂布于基材上,干燥,用研光机研光(如果需要的话),然后用离子化辐射使其固化。可辐射固化分散体可以快速、重复、可控地交联,因而克服了异氰酸酯固化配方的麻烦、耗

费的“延长时间”。

互穿聚合物网络(即“IPN”)是两种聚合物组分的共混物,其中每个聚合物组分都自我交联,但两个组分之间很少交联。两个组分之间通过永久缠结混在一起。“半互穿聚合物网络(即“Semi-IPN”)是未交联的聚合物缠结于另一聚合物的交联网络中而形成的共混物。*R. A. Dickie* 等的 *Cross-linked polymer: Chemistry, properties, and Applications, American Chem. Society, PP244—268* 和 *PP 311—323(1988)*描述了 IPN 和 Semi-IPN。

本领域已公开了使用 Semi-IPN 组合物的磁性录制材料。例如, *L. B. Lueck, Radiat. Phys. Chem., Vol. 25, Nos. 4—6, PP. 581—586(1985)*讨论了辐射固化的磁性材料。在 P583, *Lueck* 认为,“成功的电子束固化的磁性涂料是熟知的热塑性聚合物成膜物和对辐射敏感组分的组合,从严格的意义上讲,这种组合的两种树脂组分之间几乎没有发生真正的交联。”

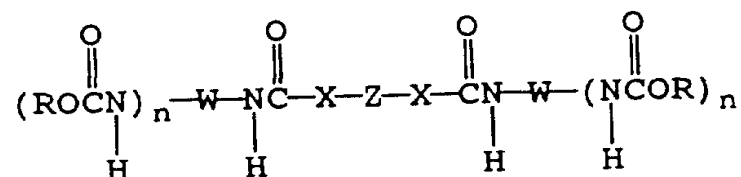
美国专利 No. 4,916,021(*Karle* 等)公开了一种磁性录制材料,其中的粘合剂是用可辐射固化材料与不是用辐射固化的材料制得的半互穿网络。

*J. Seto, Radiat. phys. Chem., Vol. 25, Nos. 4—6, pp. 567—579(1985)*公开了一种用电子束固化丙烯酸低聚物与直链聚合物的共混物而形成的磁性组合物。

美国专利 No. 4,348,456(*Imanaka* 等)公开了含有由连接基团

如 $-OR^{20}-$ (其中 R^{20} 是饱和烃基) 连在一起的两个异氰酸酯环的 (甲基)丙烯酸酯官能基低聚物。

一方面,本发明涉及一组新颖可辐射固化低聚物,其分子式为:



其中: 每个 R 相互独立地表示含有至少一个可辐射固化基团的有机基团;

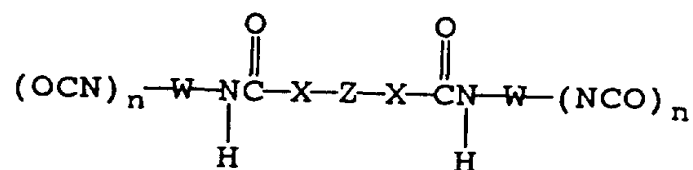
每个 n 相互独立, 至少为 1;

每个 W 相互独立地表示化合价为 $n+1$ 的有机基团;

X 是氧或 $-N(H)-$; 和

Z 是二价有机基团。

另一方面, 本发明涉及上述可辐射固化低聚物的制备方法。第一步, 分子式为 $W-(NCO)_{n+1}$ 的多官能基异氰酸酯或其混合物与分子式为 $H-X-Z-X-H$ 的双亲核试剂 (如二胺或二醇) 反应, 其中两者的摩尔比 (前者: 后者) 为 2:1。第一步的反应产物为低聚物前体, 分子式为



第二步, 使低聚物前体与至少一种分子式为 $R-OH$ 的醇反应, 醇的

用量使醇与低聚物前体的摩尔比至少为 $2n:1$ 。第二步的反应产物即是上述本发明可辐射固化低聚物。在这些分子式中, n 、 W 、 X 、 R 和 Z 的定义同上。

另一方面, 本发明涉及使用上述可辐射固化低聚物的磁性录制材料。本发明磁性录制材料含有涂于不可磁化的基材上的磁性涂层。该磁性涂层含有分散于聚合物粘合剂中的磁性颜料。该聚合物粘合剂是含有上述可辐射固化低聚物组分与第二聚合物组分的辐射共混物。该第二聚合物组分优选可与可辐射固化低聚物互溶的聚合物。

术语“可辐射固化基团”意指在辐射下能发生交联反应的基团。可辐射固化基团例如可以是(甲基)丙烯酸酯中的碳—碳双键。术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

可辐射固化低聚物与第二聚合物组分的聚合物之间“互溶”是指它们的共混物只有一个玻璃化转变温度。本发明的玻璃化转变温度使用 *DSC* 方法测定。

本发明的磁性录制材料含有涂于不可磁化的基材上的磁性涂层。本发明具体的不可磁化基材无关紧要, 可以是本领域已知的任意合适基材。合适基材的例子包括: 聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (“*PET*”), 聚烯烃如聚丙烯, 纤维素衍生物如三乙酸纤维素或二乙酸纤维素, 聚合物如聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚酰亚胺、聚苯硫、聚丙烯酸酯、聚醚砜、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚砜、芳香族聚酰胺膜、聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯、氟化聚合物、液晶聚酯、聚酰胺, 金属如铝或

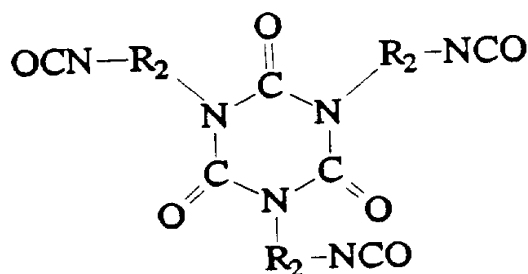
铜,纸或其它适宜的材料。

磁性涂层的组分包括分散于聚合物粘合剂中的磁性颜料。本发明中使用的磁性颜料的种类无关紧要,可以包括本领域已知的任意合适的磁性颜料,例如,铁氧化物如 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 , 钴改性的氧化铁,二氧化铬,六角形磁性铁氧体如 $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 等,金属颜料如 Fe 等。本发明磁性涂层中磁性颜料的重量含量一般为磁性涂层总重量的约 50—90%,优选约 65—90%,更优选约 70—85%。

本发明的聚合物粘合剂是含有新颖的可辐射固化低聚物组分与另一聚合物组分的辐射共混物。本发明的新颖可辐射固化低聚物可以用两步反应制备。第一步,分子式为 $\text{W}-(\text{NCO})_{n+1}$ 的多官能基异氰酸酯或其混合物与选自二醇和二胺的双亲核试剂反应。在本发明的实践中, n 至少为 1。 n 优选为 1—4。更优选 n 为 1 或 2。最优选 n 为 2。多官能基异氰酸酯(或其混合物)与双亲核试剂的用量使两者的摩尔比(前者:后者)约为 2:1。

在本发明的实践中, W 是化合价为 $n+1$ 的有机基团。在双亲核试剂与多官能基异氰酸酯(或混合物)采用的反应条件下,只要 W 本质上不与异氰酸酯基、胺基和 OH 基反应, W 基团的性质在本发明的实践中无关紧要。还优选 W 在离子化辐射下是稳定的。“稳定的”意指辐射 W 基团时,它本质上不发生断链和交联反应。 W 的适宜结构的例子包括直链、枝链或环状亚烷基,亚芳基,亚芳烷基,烷氧基或酰氧基等等。如上所述,本文使用的术语“多官能基异氰酸

优选的多官能基异氰酸酯的例子包括环状三异氰酸酯,其分子式为


$$\begin{array}{c} \text{OCN}-\text{R}_3 \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{C} \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \quad \quad \text{N} \\ | \quad \quad | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{R}_3 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{NCO} \end{array}$$

— 7 —

三异氰酸酯的具体例子是 *Miles, Inc.* 的商品 *Desmodur N3300*。 R_3 为 $-(CH_2)_6-$ 时的枝链三异氰酸酯的具体例子是 *Miles, Inc.* 的商品 *Desmodur N100*。

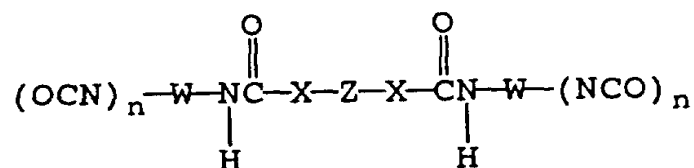
双亲核试剂可以使用许多二醇和/或二胺。适于本发明实践的二醇和二胺的例子可用分子式 $H-X-Z-X-H$ 表示, 式中: 每个 X 相互独立地选自 $-O-$ 和 $-N(R^0)-$ (式中 R^0 为 H), C_1-C_{10} (优选 C_1-C_2) 的直链、枝链或环状烷基, 或连接二胺如哌嗪中两个氮原子的二价有机基团; Z 是二价有机连接基团。例如 X 是氧时, 双亲核试剂相应的活泼氢基团为 $-OH$, X 是 $-N(H)-$ 时, 双亲核试剂相应的活泼氢基团为 $-NH_2$ 。只要 Z 不含有 NCO 或 OH 基, 连接基团 Z 的性质在本发明的实践中无关紧要。还希望在双亲核试剂与多官能基异氰酸酯采用的反应条件下, Z 本质上不与异氰酸酯基、胺基和 OH 基反应。还优选离子化辐射 Z 时, Z 是稳定的。“稳定的”意指辐射 Z 时, Z 实际上不发生断链和交联反应。合适结构的 Z 的例子包括直链、枝链或环状亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、烷氧基或酰氧基等等。例如, 适宜的聚合物二醇和二胺包括聚酯、聚己内酯、聚碳酸酯、聚二甲基硅氧烷、聚醚和聚烯烃二醇和二胺等等。二醇的分子量优选为约 100—约 3000。

一组优选的双亲核试剂包括 Z 是亚烷基的二醇。特别优选的亚烷基二醇是 1,6—己二醇。

另一组优选的双亲核试剂包括聚醚二醇, 更优选分子量为约

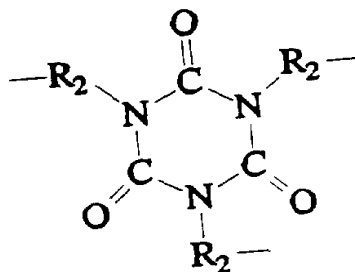
1000—6000(优选 1000—3000)的聚醚二醇。代表性的聚醚二醇本质上是具有醚键的含羟基化合物。聚醚二醇的例子包括羟基封端的聚(环氧丙烷)、聚(环氧丁烷)、聚(环氧戊烷)、聚(双氧己烷)、聚(环氧乙烷)聚(1,2-环氧丙烷)、聚(1,2-环氧丁烷),四氢呋喃、环氧乙烷的共聚醚等等。特别优选的聚醚二醇的分子式为 $HO-(CH_2CH_2O)_p-H$, 式中下标 p 的平均值为 20—25。

多官能基异氰酸酯与双亲核试剂以 2 : 1 的摩尔比反应时, 反应产物是低聚物前体, 其分子式为

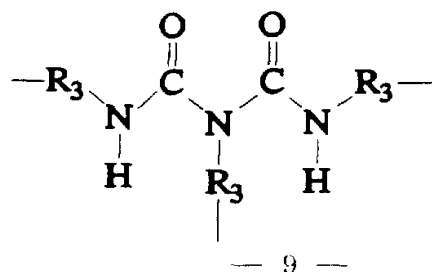


式中 W 、 X 、 Z 和 n 的定义同上。

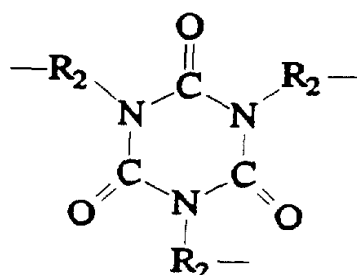
实际上, W 是多官能基异氰酸酯去掉 NCO 基后剩下的残基。例如, 多官能基异氰酸酯是上述环状三异氰酸酯时, W 是



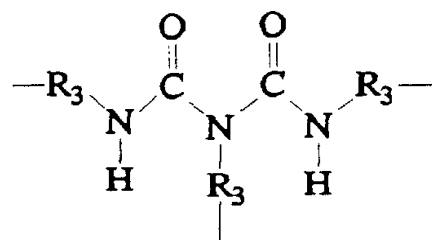
同样地, 多官能基异氰酸酯是上述枝链三异氰酸酯时, W 是



同样地,多官能基异氰酸酯是上述环状和枝链异氰酸酯的混合物时,
W 可能是



或

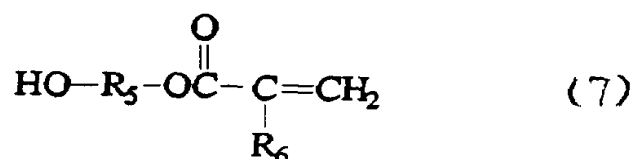


实际上,Z 是双亲核试剂去掉活泼氢基团以后剩下的残基。例如,双亲核试剂是 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$ 时,Z 是 $-(\text{CH}_2)_6-$ 。

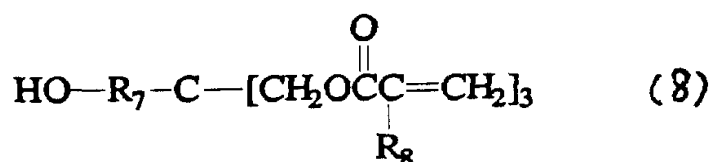
反应第二步将低聚物前体与至少一种分子式为 $\text{R}-\text{OH}$ (式中 R 为含有至少一个可辐射固化基团的有机基团) 的醇反应。该醇 $\text{R}-\text{OH}$ 的用量使醇中的 OH 基对应于低聚物前体中的 NCO 基化学计量过量。“化学计量过量”意指(甲基)丙烯酸酯官能基醇与低聚物前体的摩尔比大于 $2n:1$, 其中 n 的定义同上。这样的过量可以保证

实际上低聚物前体的所有 NCO 基在与醇反应时转变为氨酯键。在本发明的实践中,醇对低聚物前体的化学计量过量优选不超过 5%。

本发明的醇化选含有单个 OH 和一个或多个(甲基)丙烯酸酯基的(甲基)丙烯酸酯官能基醇。本发明的代表性(甲基)丙烯酸酯官能基醇可以选自



和



式中:

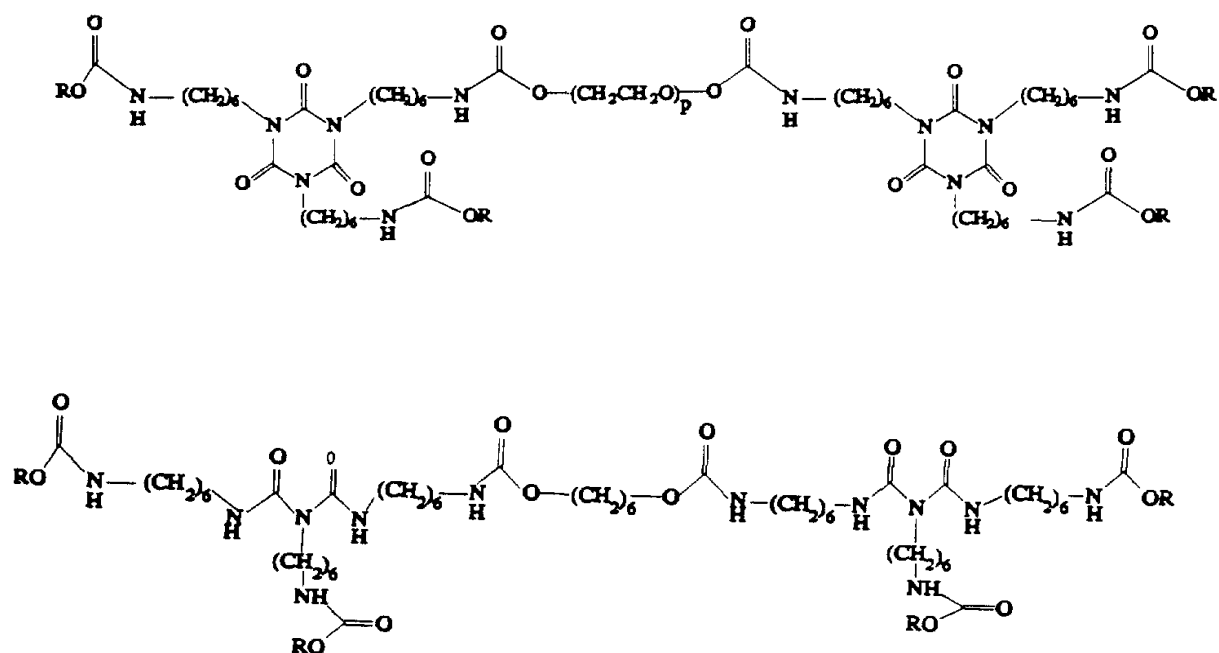
每个 R_5 和 R_7 相互独立地表示 C_1-C_{24} 的二价脂族基团;和

每个 R_6 和 R_8 相互独立地表示 $-H$ 或 $-CH_3$ 。

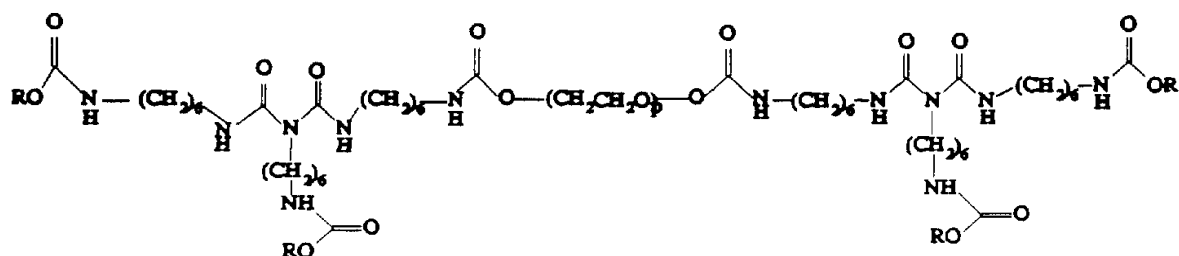
在本发明的实践中,发现(甲基)丙烯酸羧乙酯和季戊四醇的三(甲基)丙烯酸酯特别适宜用作(甲基)丙烯酸酯官能基醇。分子式(7)中 R_5 是 $-CH_2CH_2-$ 、 R_6 是 $-H$ 或 $-CH_3$ 时,为(甲基)丙烯酸羟乙酯的结构。分子式(8)中 R_7 是 $-CH_2-$ 、 R_8 是氢或甲基时,为季戊四醇的三(甲基)丙烯酸酯的结构。

低聚物前体与化学计量过量的(甲基)丙烯酸酯官能基醇反应,

$$\begin{array}{ccccccc} \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel & & \parallel & & \parallel \\ (\text{ROC}\text{N})_n & -\text{W}- & \text{NC}- & \text{X}- & \text{Z}- & \text{X}- & \text{CN}- & \text{W}- & (\text{NCOR})_n \\ | & & | & & | & & | \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$$
$$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{---C}(\text{R}_6)=\text{CH}_2$$
$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{CH}_2\text{OC}-\text{C}=\text{CH}_2 \\
 | \\
 | \\
 \text{---CH}_2-\text{C}\text{---} \\
 | \\
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{CH}_2\text{OC}-\text{C}=\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{R}_8
 \end{array}$$
[illegible]



和



这些分子式中的每个下标 p 的平均值相互独立地为约 20—约 25。

本发明的第二聚合物组分可以是本领域已知适宜用作磁性录制材料的粘合剂材料的任意聚合物或聚合物组合物。在优选的实施方案中，第二聚合物组分与可辐射固化低聚物是互容的。适宜用作第二聚合物组分的聚合物的例子包括热塑性或热固性聚氨酯、聚脲、硝

化纤维素聚合物、氯乙烯共聚物、苯氧基树脂、这些聚合物的组合物等等。

第二聚合物组分可以选择含有一种或多种侧官能基，以提高磁性录制材料的性能。例如，第二聚合物组分可以含有碳—碳双键和/或羟基以便于第二聚合物组分的交联(如果需要的话)。第二聚合物组分可以含有其它侧官能基，例如有分散作用的侧基如 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、季铵盐基、 $-\text{COOM}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{O}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}(\text{OM})_2$ 等，其中 M 是 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 等，这样利于磁性颜料在聚合物粘合剂中的分散。在第二聚合物组分含有氯乙烯共聚物的情况下，氯乙烯共聚物可以具有环氧侧基，这有助于防止这类共聚物释放 HCl 气体的降解。

在本发明一优选实施方案中，第二聚合物组分含有至少一种羟官能基聚合物和异氰酸酯交联剂，其中的羟官能基聚合物没有可辐射交联基团。当本发明的可辐射固化低聚物与这种羟官能基聚合物和异氰酸酯交联剂共混时，低聚物的重量一般占低聚物与羟官能基聚合物总重量的 10—90%，优选 15—70%，更优选 20—50%。

异氰酸酯交联剂(如果有的话)是多官能基的异氰酸酯，它平均每分子中具有至少 2 个异氰酸酯官能基。本发明的实践中用作异氰酸酯交联剂的具体多官能基异氰酸酯的例子包括 *Miles, Inc.* 的商品 *Mondur CB—601* 和 *CB—701*。

优选异氰酸酯交联剂的用量使异氰酸酯交联剂的 NCO 基与羟官能基聚合物的总羟基数的摩尔比大于 0。该摩尔比优选为 0.3—

3.0,更优选为 1.2—1.8,最优选 为约 1.5。

一旦异氰酸酯交联剂与第二聚合物组分的羟官能基聚合物共混,异氰酸酯交联剂的 NCO 基就与羟官能基聚合物的羟基开始反应。为加速该交联反应,优选加入适宜的、催化剂量的催化剂如二月桂酸二丁基锡。本发明的实践发现每 100 重量份的磁性颜料一般适宜使用 0.02—0.2 重量份的催化剂。

本发明可辐射固化低聚物与至少一种羟官能基聚合物(无可辐射固化基团)和异氰酸酯交联剂共混时,辐射该共混物形成互穿聚合物网络,其中的低聚物自我交联,羟官能基聚合物通过异氰酸酯交联剂也自我交联。低聚物和羟官能基聚合物之间很少发生交联(如果有的话)。录音磁带的磁性涂层含有异氰酸酯固化的粘合剂材料时,我们的实验表明,磁性涂层中加入可辐射固化低聚物可降低磁带的扎带(*cupping*)。扎带是原本平整的磁带在垂直于进带方向上的蜷曲。录音磁带扎带时,为保证足够的磁头/磁带接触,必须对磁带施于较大的拉力。然而,这样就降低了磁带的使用寿命。

在本发明的另一优选实施方案中,第二聚合物组分是热塑性聚合物,它既不自我交联,又不与可辐射固化低聚物交联。适宜的热塑性聚合物包括没有可辐射交联基团、并且优选没有可化学交联基团的聚合物。然而,只要实际上没有化学交联剂存在,本发明的热塑性聚合物可以选择含有可化学交联基团。例如,只要实际上没有异氰酸酯交联剂或其它用于交联的游离异氰酸酯基的存在,该热塑性聚

合物可以是羟官能基聚合物。可辐射固化低聚物的重量一般占低聚物和热塑性聚合物总重量的 10—90%，优选 30—70%，更优选 30—50%。

可辐射固化低聚物与适宜的热塑性材料共混时，辐射该共混物，形成 *semi-IPN* 组合物，其中可辐射固化低聚物只是自我交联，形成三维交联网络。热塑性材料既不自我交联，又不与低聚物交联，而是缠结于低聚物的交联网络中。

在本发明另一优选实施方案中，可辐射固化低聚物与含有至少一种可辐射固化聚合物（含有多个可辐射固化基团）的第二聚合物组分，以及非限定性地与上述热塑性材料共混。在这个实施方案中，可辐射固化低聚物的用量在辐射共混物时足以诱导可辐射固化聚合物的交联。在本发明的实践中，每 100 重量份的可辐射固化聚合物一般适宜使用 25—50 重量份的可辐射固化低聚物。

可辐射固化低聚物与含有可辐射固化聚合物的第二聚合物组分和适宜的热塑性材料共混时，辐射该共混物，形成 *semi-IPN* 组合物，其中可辐射固化低聚物与可辐射固化聚合物只和它们自己交联，形成三维交联网络。热塑性材料不发生交联反应，但缠结于可辐射固化低聚物与可辐射固化聚合物形成的交联网络中。

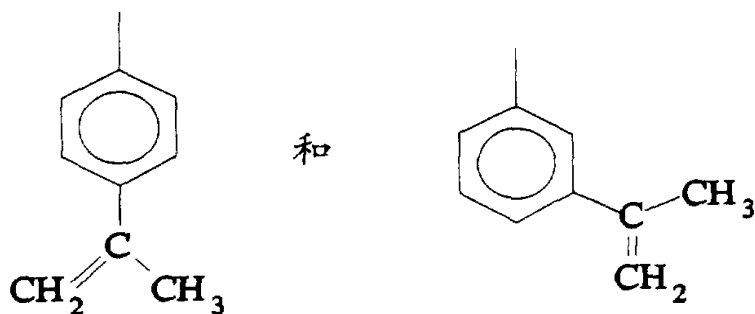
与只有可辐射固化低聚物的辐射组合物或只有第二聚合物组分的辐射组合物相比，本发明 *semi-IPN* 组合物具有较好的弹性和韧度。我们的研究还表明，与基于先前已知的可辐射固化低聚物的

semi-IPN 组合物相比, 本发明优选的 *semi-IPN* 组合物具有较好的韧度。

本发明可辐射固化低聚物的优势是它可以与许多聚合物材料互溶, 包括酸性材料和聚合材料。该低聚物优异的相容性特性是由于低聚物中含有氨酯键和/或脲键。对氢键来说, 因为氨酯键和脲键既是氢键的给体又是受体, 所以这些键增强了低聚物与其它聚合物的分子间作用力。由于该低聚物本身是聚氨酯和/或聚脲, 该可辐射固化低聚物特别易于与聚氨酯和聚脲互溶。

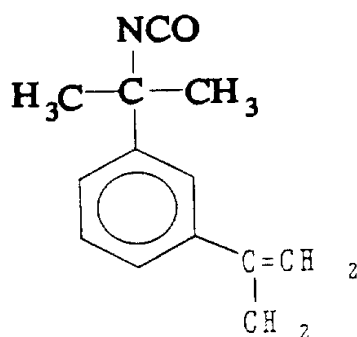
本发明的磁性涂层除了含有可辐射固化低聚物、第二聚合物组分和磁性颜料以外, 根据本领域已知的实践, 还可含有一种或多种传统添加剂如润滑剂、研磨剂、热稳定剂、抗氧化剂、分散剂、湿润剂、抗静电剂、杀真菌剂(*fungicides*)、杀菌剂(*bacteriocide*)、表面活性剂、涂料助剂、非磁性颜料等等。

本发明的磁性录制材料含有较大表面积 of 颜料、即表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ — $70\text{m}^2/\text{g}$ 的颜料如钴掺杂的 Fe_2O_3 、铁酸钡和金属颗粒颜料时, 优选一组分散剂包括新颖的单体、低聚物或聚合物分散剂, 它含有至少一种有分散作用的基团和至少一种选自

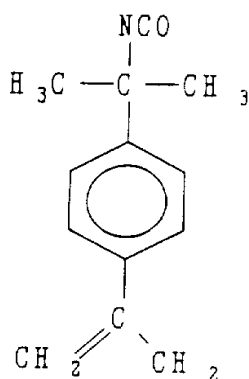


的可辐 射固化基团。这类分散剂这里称作“ α -甲基苯乙烯官能化”的分散剂。适宜的有分散作用的基团的例子包括 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、季铵盐、 $-\text{COOM}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}(\text{OM})_2$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{OP}}}(\text{OM})_2$ 等,其中 M 是是 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 等这些 α -甲基苯乙烯官能化的分散剂的优点是,在上述可辐 射固化低聚物存在下离子化辐 射时,它们可与其它可辐 射固化粘合剂材料交联。

优选 的 α -甲基苯乙烯官能化的分散剂的一个例子可以用选自

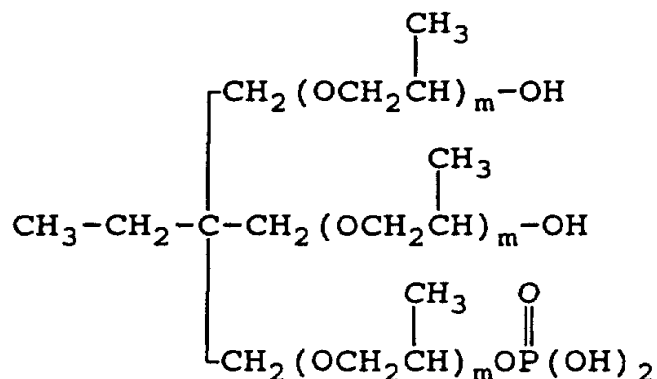


(这里称作“间位-*TMI*”)或



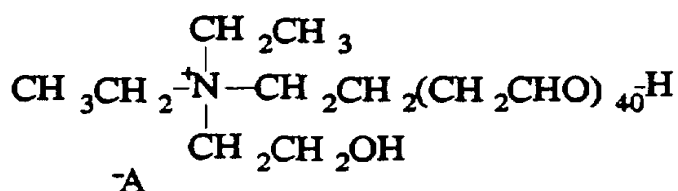
(这里称作“对位-TMI”)

的 α -甲基苯乙烯官能化的异氰酸酯与以下列分子式表示的磷酸化聚烷氧基多醇反应制备:



式中 m 是整数 1—5。这样异氰酸酯的 NCO 基与多醇的羟基反应。美国专利 No. 4,889,895 以开了磷酸化的聚烷氧基多醇。磷酸化的聚烷氧基多醇的所有羟基或只是部分羟基可与异氰酸酯的 NCO 基反应。优选与多醇反应的异氰酸酯量使 NCO 基与 OH 基比例约为 0.6。

优选的双官能基分散剂的另一例子可以用 α -甲基苯乙烯官能化的异氰酸酯与聚烷氧基化的季铵盐多醇如商品 *Emcol* 分散剂 (Witco Chemical, New York 商品) 反应制备。*Emcol* 以下列分子式表示:



上式中, A 是单价负对离子。 $-\text{A}$ 一般为磷酸根、乙酸根或氯离子。这种多醇的全部羟基或只是部分羟基可与异氰酸酯的 NCO 基反

应。注意到 *Emcol* 通常含有其它游离的多醇。因此,与这种多醇反应的异氰酸酯的优选用量使 *NCO* 基与聚烷氧基化季铵盐多醇的 *OH* 基的比例约为 2.2 : 1。这样,其它多醇和聚烷氧基化的季铵盐多醇的所有羟基都与异氰酸酯反应。

根据本发明制备磁性录制材料的优选方法,首先将磁性颜料、第二聚合物组分(不包括(甲基)丙烯酸酯官能基材料和异氰酸酯交联剂—如果使用的话)和合适的溶剂研磨以形成磁性分散体。第一步中也可以(非限定性地)将全部或部分任意传统添加剂(如果使用)研磨。在本发明的实践中发现,在第一步中,溶剂的适宜重量用量约占磁性颜料、第二聚合物组分和任意其它添加剂总重量的 60%。

随后在第二步中,仅在该分散体涂布于不可磁化的基材上之前,将可辐射固化低聚物、第二聚合物组分的(甲基)丙烯酸酯官能基材料(如果有的话)、异氰酸酯交联剂(如果有的话)和补加的溶剂共混入磁性分散体中。除了在第一步以外,也可以(非限定性地)在这个第二步中向该分散体中全部或部分加入任意传统添加剂(如果使用的话)。在这个步骤中,优选加入足量的溶剂使所得分散剂含有 25—40%(基于分散体总重量)的固体。

制备磁性分散体适宜溶剂的例子包括:酮类如丙酮、甲乙酮(“*MEK*”)、甲基异丁基酮或环己酮,醇类如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇,酯类如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯或二乙酸乙二醇酯,四氢呋喃,二醇醚类如乙二醇二甲醚或乙二醇单乙醚,二噁烷或其

类似物，芳香烃如苯、甲苯或二甲苯，脂肪烃如己烷或庚烷，硝基丙烷或其类似物，以及它们的混合物。特别优选的溶剂是溶剂混合物，它含有 50 重量份的甲苯和 50 重量份的甲乙酮。使用这种混合溶剂使磁性涂层很少残留溶剂。低溶剂残留是有益的，特别是该溶剂影响可辐射固化低聚物与第二聚合物组分之间的氢键时，这种影响可以降低所得聚合物粘合剂的韧度。

可辐射固化低聚物、补加溶剂和其它组分(如果有的话)混入磁性分散体以后，将该磁性分散体涂布于不可磁化的基材上。可使用任意传统涂布方法如凹槽辊涂布技术或刀涂技术将该分散体涂布于不可磁化的基材上。涂布的基材通过磁场使磁性颜料取向，取向后干燥涂层，用研光机研光(如果需要的话)，然后离子化辐射以固化可辐射固化粘合剂组分。

根据本领域已知的实践，辐射即固化可辐射固化材料可采用任意类型的离子化辐射，如电子束辐射或紫外辐射。优选采用能量为 100—400Kev(优选 200—250Kev)、电子束辐射量为 1—20 兆雷(优选 4—12 兆雷、更优选 5—9 兆雷)的电子束辐射进行固化。虽然在环境条件和惰气氛围中都可进行电子束辐射，但为了使臭氧量最小和提高固化效率，保险的方法优选使用惰气氛围。“惰气氛围”意指包括烟道气、氮气或稀有气体的氛围，其中的氧气含量低于 500ppm。优选的惰气氛围是氧气含量低于 75ppm 的氮气氛围。

本发明现将根据下列实施例进行描述。

实施例 1

基于 1,6—己二醇的甲基丙烯酸酯官能基低聚物的制备

58.5g 的多异氰酸酯 (*Desmodur N3300, Miles, Inc.*, NCO 重量当量 195) 和 5.9g 1,6—己二醇 (*Aldrich*) 溶解于 1 升树脂烧瓶中的 350g 甲苯中, 该烧瓶装有机械搅拌器、装有无水硫酸钙干燥管的回流冷凝管、加料漏斗、装有温度计的玻璃温度计套管 (该温度计用 *Thermo—o—Watch* 传感器/控制器与 250 瓦红外灯加热器连接)。二醇不完全溶解。加入 2 滴二月桂酸二丁基锡 (*Aldrich*), 并在搅拌下将该混合物加热至 50℃。加热时二醇溶解。50℃ 下反应 5 小时后, 加入 26g 甲基丙烯酸羟乙酯 (*Rohm and Haas, Rocryl 400*)。50℃ 下继续反应半小时 (*one—half hour*) 后, 加入另外 2 滴二月桂酸二丁基锡。2 小时后, 将混合物升温至 60℃ 并在 60℃ 保持 5 小时。冷却时溶液变混浊, 但加入 30g 50 : 50 (重量比) 的甲乙酮/甲苯混合溶剂后又变清亮。

实施例 2

基于环氧乙烷的甲基丙烯酸酯官能基低聚物的制备

向配备有 a) 桨式搅拌器、b) 装有无水硫酸钙干燥管的回流冷凝管、c) 滴液漏斗和 d) 装有温度计的玻璃温度计套管 (该温度计用 *Therm—O—Watch* 传感器/控制器与 250 瓦红外灯加热器相连) 的 5 升树脂烧瓶中加入 300g 聚环氧乙烷 (*Carbowax 1000, OH* 的重量当量 500, *Union Carbide*)、3228g 甲苯、351g 三官能基异氰酸酯

(*Desmodur* N3300, *Miles, Inc.*, NCO 的重量当量 195) 和 15 滴二月桂酸二丁基锡(*Aldrich*)。搅拌下将该溶液加热至 60℃ 保持 2 小时。在慢慢搅拌、保持温度在 60℃ 下, 通过滴液漏斗过夜加入 156g 甲基丙烯酸羟乙酯。用回旋蒸发仪蒸去部分溶剂直至溶液总重为 1370g(59% 固体)。

实施例 3

基于聚环氧丁烷的丙烯酸酯官能基低聚物的制备

28.6g 聚环氧丁烷二醇(*Dupont Tetrthane* 2900, 0.02 当量羟基) 溶于 150g 甲乙酮(“*MEK*”)。加热该溶液以蒸出 *MEK* 和共沸出二醇中可能含有的痕量水。不断加入新鲜的 *MEK* 以补充蒸出的溶剂体积。在此蒸发过程中, 总共加入 270g 新鲜 *MEK*, 蒸出 181g *MEK* 蒸发物。加入在 25.3g *MEK* 中的 12.6g 三异氰酸酯(*Miles Inc.* 的 *Desmodur* N3300, 0.06 当量 NCO), 随后加入一滴二月桂酸二丁基锡催化剂(*Aldrich Chemical Company*)。该混合物保持在 65℃ 反应 2 小时。通过干燥失重测定固体百分量, 用过量的标定二正丁基胺的甲苯溶液处理等分试剂, 再用标准盐酸反滴定未反应的胺以测定 NCO 的重量当量。向含有 0.2 当量 NCO(用上述方法测试) 的 82.4g 该溶液中加入 2.39g 丙烯酸羟乙酯(97%, 0.02 当量羟基)。混合物在 70℃ 保持 5 小时, 反应后红外光谱测定不出异氰酸酯峰(在 2270cm^{-1} 附近)。

实施例 4

12.5 克 (0.0213 摩尔) 三官能基异氰酸酯 (*Miles, Inc.* 的 *Desmodur N3300*)、1.26 克 (0.0107 摩尔) 1,6-己二醇和二滴二月桂酸二丁基锡在一密封瓶中制成甲乙酮溶液 (15% 固体), 并在 60°C 加热 1 小时。然后加入 0.043 摩尔的甲基丙烯酸羟乙酯, 并在 60°C 继续加热至 IR 光谱中无异氰酸酯峰存在 (约 3 小时)。

实施例 5

12.5 克 (0.0213 摩尔) 三官能基异氰酸酯 (*Miles, Inc.* 的 *Desmodur N3300*)、1.26 克 (0.0107 摩尔) 1,6-己二醇和二滴二月桂酸二丁基锡在一密封瓶中制成甲乙酮溶液 (15% 固体), 并在 60°C 加热 1 小时。然后加入 0.043 摩尔的丙烯酸羟乙酯, 并在 60°C 继续加热至 IR 光谱中无异氰酸酯峰存在 (约 3 小时)。

实施例 6

12.5 克 (0.0213 摩尔) 三官能基异氰酸酯 (*Miles, Inc.* 的 *Desmodur N3300*)、1.26 克 (0.0107 摩尔) 1,6-己二醇和二滴二月桂酸二丁基锡在一密封瓶中制成甲乙酮溶液 (15% 固体), 并在 60°C 加热 1 小时。然后加入 0.043 摩尔的季戊四醇的三丙烯酸酯, 并在 60°C 继续加热至 IR 光谱中无异氰酸酯峰存在 (约 3 小时)。

实施例 7

12.5 克 (0.0213 摩尔) 三官能基异氰酸酯 (*Miles, Inc.* 的 *Desmodur N100*)、1.26 克 (0.0107 摩尔) 1,6-己二醇和二滴二月桂酸二丁基锡在一密封瓶中制成甲乙酮溶液 (15% 固体), 并在 60°C

加热 1 小时。然后加入 0.043 摩尔的甲基丙烯酸羟乙酯,并在 60℃ 继续加热至 IR 光谱中无异氰酸酯峰存在(约 3 小时)。

实施例 8

12.5 克(0.0213 摩尔)三官能基异氰酸酯(*Miles, Inc.* 的 *Desmodur N100*)、1.26 克(0.0107 摩尔)1,6—己二醇和二滴二月桂酸二丁基锡在一密封瓶中制成甲乙酮溶液(15%固体),并在 60℃ 加热 1 小时。然后加入 0.043 摩尔的丙烯酸羟乙酯,并在 60℃ 继续加热至 IR 光谱中无异氰酸酯峰存在(约 3 小时)。

实施例 9

12.5 克(0.0213 摩尔)三官能基异氰酸酯(*Miles, Inc.* 的 *Desmodur N100*)、1.26 克(0.0107 摩尔)1,6—己二醇和二滴二月桂酸二丁基锡在一密封瓶中制成甲乙酮溶液(15%固体),并在 60℃ 加热 1 小时。然后加入 0.043 摩尔的季戊四醇的三丙烯酸酯,并在 60℃ 继续加热至 IR 光谱中无异氰酸酯峰存在(约 3 小时)。

实施例 10

制备 α -甲基苯 乙烯官能化的分散剂

133.33 重量份的 75%磷酸化聚烷氧基二醇(0.238 当量的 OH) 的甲苯溶液、0.03 重量份 *BHT* 和 0.28 重量份的二月桂酸二丁基锡溶于 38.37 重量份的甲苯中。然后,在室温下慢慢加入 28.70 重量份的间位—*TMI* (0.143 当量的 *NCO*)。所得反应混合物搅拌 30 分钟。然后停止搅拌使反应继续进行。2 天后不再检测到 *NCO* 在

2250 cm^{-1} 处的红外吸收时反应完成。间位-TMI 加入 6 小时后, 10,000 克的原批料在 37°C 有最大放热。

实施例 11

制备可辐射固化聚合物

100 重量份羟官能基聚合物(*Union Carbide Corporation* 的商品 *PKHH UCAR* 苯氧树脂)与 42.46 重量份间位-TMI 在环境条件下反应制备可辐射固化聚合物样品。该羟官能基聚合物首先溶于 233 重量份的甲乙酮中。随后搅拌下向该溶液中加入 200ppm(基于羟官能基聚合物和间位-TMI 的总重量)的 *BHT* 凝胶抑制剂和 0.15%(重量,基于羟官能基聚合物和间位-TMI 的总重量)的二月桂酸二丁基锡催化剂。然后搅拌下慢慢加入间位-TMI。所有间位-TMI 加完后,通过测量间位-TMI 的 *NCO* 基 *IR* 吸收峰(2250 cm^{-1}),监测羟官能基聚合物与间位-TMI 之间的反应。不再能检测出 *NCO* 基的 *IR* 吸收峰时,认为反应完全。

基于 15,000 克原批料,间位-TMI 加入反应混合物约 1 小时后,发生最大放热。达到最大放热温度以后,加热反应混合物使其保持在 120°F。

反应完全后,反应混合物冷却至室温。非限定性地,可以在此时向反应混合物中补加甲乙酮,以降低固体百分重量含量至约 33%。这样补加溶剂可降低反应混合物的粘度,以便于随后的加工。

实施例 12A

制备背面分散体

0.80 *lbs* (0.36*kg*) 重量浓度为 75% 的分散剂(实施例 10)的甲苯溶液、7.8 *lbs* (3.53*kg*) 重量浓度为 35% 的可辐射固化聚合物(根据实施例 II 制备)的甲乙酮溶液、12.10 *lbs* (5.49*kg*) 重量浓度为 15% 的 *Estane* 5703 聚氨酯(*B. F. Goodrich*) 在混合溶剂(85% 重量的甲乙酮, 15% 重量的甲苯)中的溶液依次加入 8.6 *lbs* (3.9*kg*) 的甲乙酮中。所得混合物用封闭式高剪切机械搅拌机混合 10 分钟。

然后, 向混合物中慢慢加入 3.30 *lbs* (1.50*kg*) 的炭黑。加入后, 该混合物在高剪切机械搅拌机中混合 1 小时。

然后, 向混合物中慢慢加入 7.34 *lbs* (3.33*kg*) 的 TiO_2 。加入后, 该混合物用高剪切机械搅拌机混合 1 小时。然后将该混合物在砂磨机中反复研磨, 直至光滑。

仅在将所得的背面分散体涂布于基材上以前, 将 1.95 *lbs* (0.88*kg*) *Ebecryl* 220 商品低聚物和 0.087 *lbs* (40 克) 十四烷酸混入分散体中。还用甲乙酮和环乙酮将该分散体稀释至 20% 固体含量, 其中环己酮的用量使分散体的溶剂总量中含有 18% 重量的环己酮。

实施例 12B

根据实施例 12A, 制备背面分散体, 只是分散体中没有混入十四烷酸。

实施例 12C

根据实施例 12B, 制备背面分散体, 但分散体是用 *MEK* 和甲苯

稀释至 20% 的固体含量，其中甲苯用量使分散体的溶剂总量中含有 20% 重量的甲苯。

实施例 13

6 克 癸酸丙酯、6 克 *Irgafos* 168 (*Ciba-Geigy* 公司的加工稳定剂)、467 克浓度为 75% 的分散剂 (实施例 10) 的甲苯溶液、25 克 *Emcol Phosphate*、3.06 lbs (1.39kg) 浓度为 30% 的聚酯聚氨酯的甲乙酮/环己酮 (80W/20W) 溶液依次加入 6.74 lbs (3.06kg) 甲乙酮中。所得溶液在封闭式高剪切搅拌机中混合 10 分钟。然后用 N_2 气清洗混合装置。

然后, 11.0 lbs (5.0kg) 的 *Fe* 金属颗粒磁性颜料、0.88 lbs (400 克) 氧化铝依次慢慢加入该溶液中。然后, 在高剪切搅拌机中、 N_2 氛围下将该混合物另外混合 2 小时。

然后, 向混合物中加入 11.60 lbs (5.26kg) 甲乙酮。然后用高剪切搅拌机将该混合物另外混合 1 小时。然后, 在砂磨机中使用陶瓷介质将该混合物反复研磨直至光滑。

仅在将所得磁性分散体涂布于基材上之前, 向分散体中加入 1.66kg 浓度为 25% 的丙烯酸酯低聚物 (实施例 5) 的甲乙酮/甲苯 (46W/54W) 溶液。然后将溶解于 0.59kg 甲乙酮和 2.74kg 环己酮中的 100 克十四烷酸和 50 克硬脂酸丁酯溶液混入分散体中。最后, 向该分散体中加入 1.66kg *MEK*。

实施例 12A 的背面分散体涂布于预衬底的薄样板聚酯基材的

一面上。然后在 140°F 干燥涂布的基材。然后将磁性分散体涂布于该预衬底聚酯基材的另一面上。涂布的基材然后通过磁场(3000 高斯)以使磁性颜料取向。然后,涂布的基材在 140°F 重新干燥,然后用研光机研光磁性涂层和背面涂层。在 N_2 氛围(O_2 含量不大于 50ppm)中,用 8 兆拉德的电子束辐射固化背面涂层和磁性涂层。

所得磁性材料的矩形比为 0.791,矫顽力为 1461,剩磁为 2659 高斯。所有的毛磁性数据在 12.3 千奥斯特(Koe)下、用转动样品的磁强计(“VSM”)测定。

实施例 14

6 克羧酸丙酯、6 克 *Irgafos* 168、443 克浓度为 79%的分散剂(实施例 10)的甲苯溶液、25 克 *Emcol Phosphate*、3.34 lbs(1.39kg)浓度为 30%的聚酯聚氨酯的甲乙酮/环己酮(80W/20W)溶液依次加入 6.56 lbs(2.97kg)甲乙酮中。所得溶液在封闭式高剪切搅拌机中混合 10 分钟。然后用 N_2 气清洗混合装置。

然后,11.0 lbs(5.0kg)的 *Fe* 金属颗粒磁性颜料、0.88 lbs(400 克)氧化铝依次慢慢加入该溶液中。然后,在高剪切搅拌机中、 N_2 氛围下将该混合物另外混合 2 小时。

然后,向混合物中加入 11.46 lbs(5.20kg)甲乙酮。然后用高剪切搅拌机将该混合物另外混合 1 小时。然后,在砂磨机中使用陶瓷介质将该混合物反复研磨直至光滑。

仅在将所得磁性分散体涂布于基材上之前,向分散体中加入 1.

89kg 浓度为 24% 的丙烯酸酯低聚物(实施例 8)的甲乙酮溶液。然后将溶解于 0.75kg 甲乙酮和 2.72kg 环己酮中的 50 克十四烷酸和 25 克硬脂酸丁酯溶液混入分散体中。

实施例 12B 的背面分散体涂布于预衬底的薄样板聚酯基材的一面上。然后在 140°F 干燥涂布的基材。然后将磁性分散体涂布于该预衬底聚酯基材的另一面上。涂布的基材然后通过磁场(2500 高斯)以使磁性颜料取向。然后,涂布的基材在 140°F 重新干燥,然后用研光机研光磁性涂层和背面涂层。在 N_2 氛围(O_2 含量不大于 50ppm)中,用 8 兆拉德的电子束辐射固化背面涂层和磁性涂层。

所得磁性材料的矩形比为 0.752,矫顽力为 1427,剩磁为 2704 高斯。所有的毛磁性数据在 12.3 千奥斯特(Koe)下、使用转动样品的磁强计(“VSM”)测定。

实施例 15

6 克 培酸丙酯、6 克 Irgafos 168、300 克浓度为 50% 的 Rhodafac BG510 分散剂(phone poulenc 的甲乙酮溶液、4.64 lbs(2.10kg)浓度为 25% 的 MR-120 氯乙烯共聚物商品(具有侧基 OH, $-SO_3Na$ 和环氧, Nippon Zeon 有售)的甲乙酮溶液依次加入 5.12 lbs(2.32kg)甲乙酮中。所得溶液在封闭式高剪切搅拌机中混合 10 分钟。然后用 N_2 气清洗混合装置。

然后,11.0 lbs(5.0kg)的 Fe 金属颗粒磁性颜料、0.88 lbs(400 克)氧化铝依次慢慢加入该溶液中。然后,在高剪切搅拌机中、 N_2 氛

围下将该混合物另外混合 2 小时。

然后，向混合物中加入 8.25 *lbs* (3.74*kg*) 甲乙酮和 2.90 *lbs* (1.31 *kg*) 甲苯。然后用高剪切搅拌机将该混合物另外混合 1 小时。然后，在砂磨机中用陶瓷介质将该混合物反复研磨直至光滑。为了有效地研磨，在研磨过程中，向分散体中加入 4.79 *lbs* (2.17*kg*) 甲乙酮以降低分散体的粘度。

仅在将所得磁性分散体涂布于基材上之前，将 1.60*kg* 浓度为 32.7% 的丙烯酸酯低聚物(实施例 5)的甲乙酮溶液。溶解于 567 克甲苯中的 100 克十四烷酸和 50 克硬脂酸丁酯溶液混入分散体中。

实施例 12C 的背面分散体涂布于预衬底的薄样板聚酯基材的一面上。然后在 140°F 干燥涂布的基材。然后将磁性分散体涂布于该预衬底聚酯基材的另一面上。涂布的基材然后通过磁场(3000 高斯)以使磁性颜料取向。然后，涂布的基材在 140°F 重新干燥，然后用研光机研光磁性涂层和背面涂层。在 N₂ 氛围(O₂ 含量不大于 50*ppm*)中，用 8 兆拉德的电子束辐射固化背面涂层和磁性涂层。

所得磁性材料的矩形比为 0.723，矫顽力为 1444，剩磁为 2304 高斯。所有的毛磁性数据在 12.3 千奥斯特(*Koe*)下、用转动样品的磁强计(“VSM”)测定。

实施例 16

6 克 癸酸丙酯、6 克 *Irgafos* 168 、200 克浓度为 50% 的 *Rhodafac B G* 510 分散剂(*Rhone Poulenc*) 的甲乙酮溶液、4.28*lbs*

(1.94kg)浓度为 35%的 UR8200(*Toyobo*,磺化聚氨酯)的 甲乙酮/甲苯(50W/50W)溶液依次加入 5.12 lbs(2.32kg)甲乙酮中。所得溶液在封闭式高剪切搅拌机中混合 10 分钟。然后用 N_2 气清洗混合装置。

然后,11.0 lbs(5.0kg)的 Fe 金属颗粒磁性颜料、0.55 lbs (250 克)氧化铝依次慢慢加入该溶液中。然后,在高剪切搅拌机中、 N_2 氛围下将该混合物另外混合 2 小时。

然后,向混合物中加入 7.45 lbs(3.38kg)甲乙酮和 4.47 lbs(2.03kg)甲苯。然后用高剪切搅拌机将该混合物另外混合 1 小时。研磨前,搅拌下向分散体中补加 0.91kg 浓度为 35%的 UR8200(磺化聚氨酯)的甲乙酮/甲苯(50W/50W)溶液。然后,在砂磨机中用陶瓷介质将该混合物反复研磨直至光滑。

仅在将所得磁性分散体涂布于基材上之前,搅拌下向分散体中加入 3.2kg 甲乙酮和 1.4kg 甲苯。然后搅拌下向分散体中加入 1.82kg 浓度为 45%的丙烯酸酯低聚物(实施例 5)的甲乙酮溶液和 50 克硬脂酸丁酯。

实施例 12C 的背面分散体涂布于预衬底的薄样板聚酯基材的一面上。然后在 140°F 干燥涂布的基材。然后将磁性分散体涂布于该预衬底聚酯基材的另一面上。涂布的基材然后通过两个磁场以使磁性颜料取向。第一磁场(2000 高斯)位于涂布机头之后,第二个磁场(3400 高斯)位于(47")干燥箱中。然后,涂布的基材在 140°F 重新

干燥,然后用研光机研光磁性涂层和背面涂层。在 N_2 氛围(O_2 含量不大于 50ppm)中,用 8 兆拉德的电子束辐射固化背面涂层和磁性涂层。

所得磁性材料的矩形比为 0.662,矫顽力为 1498,剩磁为 1804 高斯。所有的毛磁性数据在 12.3 千奥斯特(Koe)下、用转动样品的磁强计(“VSM”)测定。

比较样品 A

根据实施例 15 的方法制备磁性录制材料,但使用 *Ebecryl 220* (商标,*Radcure Specialties, Inc.* 的商品)可辐射固化低聚物代替本发明的可辐射固化低聚物。

比较样品 B

根据实施例 16 的方法制备磁性录制材料,但使用 *Ebecryl 220* (商标)可辐射固化低聚物代替本发明的可辐射固化低聚物。

实施例 17

用下列方法测定样品 15 和 16 以及比较样品 A 和 B 在 20℃和 50℃的 *DMTA* 模量(单位:Gpa)、微观断裂应变百分率(± 0.03)及缝缘质量:

使用 *DMTA* 装置(*Polymer Laboratories, Ltd.* 的商品)在 1N (牛顿)、10HZ 下测定 *DMTA* 模量。用 *Miniature Materials Tester* (*Polymer Laboratories, Ltd.* 提供)测定微观断裂应变百分率。放大 500X 后观察涂层的缝缘质量。

配方中的 粘合剂	DMTA 模量 20°C / 50°C	微观断裂应变 % (±0.03)	缝缘质量
实施例 15	11.0/9.0	3.80	一些间断的裂纹
比较样品 A	9.6/8.6	2.55	连续较深裂纹
实施例 16	11.0/8.4	3.47	一些间断裂纹
比较样品 B	14.3/11.9	2.10	连续裂纹

根据本说明书和本文公开的本发明的实践,本发明的其它实施方案对本领域的熟练技术人员是显而易见的。本领域的熟练技术人员可以补充本文公开的原理省略部分,和对其做各种改进、变化,但它们都没有超出下列权利要求书表明的本发明的真正范围和实质。