

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

①1 N° de publication : **2 561 982**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **84 05441**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : B 29 C 47/14, 55/02; C 08 J 5/18; C 08 K  
3/00 // (C 08 K 3/00, 3:22, 3:26) B 29 K 67:00; G 11 B  
5/708.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 3 avril 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 4 octobre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *RHONE-POULENC FILMS. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Huguette Miquel et Philippe Corsi.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : *Guy Chichery, Rhône-Poulenc Recher-  
ches.*

⑤4 Films minces polyester étirés chargés à faible rugosité; procédé d'obtention; utilisation de ces films pour la  
fabrication de bandes magnétiques.

⑤7 La présente invention concerne des films minces polyes-  
ter étirés chargés, monocouche ou composites et comportant  
au moins une couche extérieure chargée ayant une rugosité  
totale inférieure à 0,15 micron, cette couche chargée conte-  
nant de 0,02 à 0,3 % d'une charge fine (oxyde de titane...), de  
diamètre médian inférieur à 0,5 micron et un facteur de forme  
de volume supérieur à 0,08 et moins de 0,02 % d'une charge  
grossière (carbonate de calcium...) ayant un diamètre médian  
égal ou supérieur à 0,5 micron.

Ces films sont utilisables pour la fabrication de bandes  
magnétiques, notamment de bandes vidéo.

**FR 2 561 982 - A1**

FILMS MINCES POLYESTER ETIRES CHARGES A FAIBLE RUGOSITE  
UTILISATION DE CES FILMS POUR LA FABRICATION DE BANDES MAGNETIQUES

La présente invention concerne de nouveaux films polyester  
05 minces étirés, à rugosité de surface particulièrement faible et  
utilisables notamment comme support de bandes magnétiques.

Afin de pouvoir être valablement utilisés comme supports de  
bandes magnétiques, les films doivent répondre en particulier à deux  
exigences qui en pratique s'avèrent être contradictoires.

10 Selon la première exigence, ces films devront présenter un bon  
glissant durant les diverses opérations d'enroulement rencontrées au  
stade de leur fabrication industrielle (production du film, enduction du  
film, découpage ...) ou encore au stade de leurs utilisations (bobinage  
et rembobinage en cassettes) ; les films devront ainsi présenter une  
15 certaine rugosité et simultanément pour des raisons évidentes une bonne  
tenue aux phénomènes d'abrasion et de fatigue.

Selon la deuxième exigence, il est nécessaire au contraire  
d'utiliser des films peu rugueux ayant une surface la plus lisse  
possible, afin d'éviter au maximum les défauts de reproduction des  
20 signaux magnétiques qui seront enregistrés.

L'évolution des films notamment, polyester, dans le domaine de  
la vidéo est telle que l'on cherche à mettre au point des films de moins  
en moins rugueux (pratiquement lisses) particulièrement appropriés pour  
recevoir directement une très mince pellicule superficielle métallique  
25 magnétique (dépôt direct de chrome par technique d'évaporation sous vide  
...). Ces films supports doivent avoir alors une épaisseur inférieure à  
20 microns et préférentiellement inférieure à 10 microns et une rugosité  
au plus égale à 0,15 micron (la rugosité étant mesurée selon une méthode  
qui sera rappelée plus loin).

30 On connaît déjà de tels films polyester pour bandes vidéo. On  
sait, en particulier, que l'on peut obtenir à partir de dioxyde de titane  
finement divisé des films polyester biétirés ayant une rugosité totale  
inférieure à 0,1 micron. Mais de tels films ont une valeur du haze élevée  
et une résistance insuffisante à l'abrasion (apparition de poudre blanche  
35 durant leur utilisation).

On a également indiqué la possibilité d'obtenir des films biétirés, de faible rugosité, en introduisant dans la composition polyester une population de particules inertes constituées par deux charges de nature différente. C'est ainsi que l'on trouve décrits dans  
05 les demandes de brevets japonais 78/125 479 et 79/15 979 des films chargés obtenus en utilisant à titre de particules inertes une charge fine (kaolin ou silice) et une charge de diamètre médian plus important, dite charge "grossière" (kaolin ; carbonate de calcium). Ces films dans  
10 lesquels on a introduit une très faible quantité globale de charge (celle-ci est inférieure à 200 ppm), ont cependant une rugosité totale supérieure à 0,1 micron.

La présente invention a donc pour objet des films minces chargés et étirés ayant une rugosité très faible sur au moins une face (en général inférieure ou égale à 0,15 micron) et ayant un ensemble  
15 satisfaisant de propriétés (coefficients de frottement film/métal et coefficient de friction film/film peu élevés ; bonne résistance à l'abrasion ...).

Plus précisément, l'objet de la présente invention est constitué par des films minces polyester étirés chargés, monocouche ou composites,  
20 ayant une rugosité totale faible sur au moins une face et comportant au moins une couche polyester (A) et au moins une couche polymérique (B) externe chargée, la couche (B) pouvant être confondue avec la couche (A), les films étant caractérisés en ce que la couche (B) contient :

- 25 - 0,02 à 0,3 % d'une charge fine ayant un facteur de forme au moins égal à 0,08, la charge fine ayant un diamètre médian en volume inférieur à 0,5 micron.
- et moins de 0,02 % d'une charge grossière ayant un diamètre médian en volume égal ou supérieur à 0,5 micron, la charge grossière étant de nature différente de celle de la charge  
30 fine.

Les films selon l'invention sont des films minces étirés chargés, pleine masse (ou monocouche, les couches (A) et (B) étant alors confondues), ou des films composites (ou multicouches) contenant au moins sur une de leur face externe une couche (B) chargée telle que  
35 précédemment définie.

Il doit être entendu dans le cadre de la présente invention que l'on désigne par film étiré tout film obtenu après au moins un étirage monodirectionnel effectué sur un film amorphe, de manière à conférer au film un ensemble satisfaisant de propriétés mécaniques (module élevé,  
05 bonne stabilité dimensionnelle ...). Il peut donc s'agir d'un monoétirage ou d'un biétirage effectué successivement ou simultanément dans deux directions en général orthogonales. Par ailleurs, chaque étirage monodirectionnel peut lui-même être effectué en plusieurs étapes. Enfin, on peut associer des séquences d'étirage comme par exemple deux  
10 traitements successifs de biétirage ...

Les charges fines et grossières diffèrent entre elles par leur taille et par leur nature. Au sens de l'invention, le terme nature se rapporte soit à l'arrangement cristallin, soit à la composition chimique. Dans le cadre de l'invention, les charges pourront simultanément avoir  
15 des compositions chimiques et des structures cristallines différentes. Préférentiellement, les charges fine et grossière auront une nature chimique différente.

Les films, selon la présente invention, auront en général sur leur face externe (B) chargée une rugosité totale au plus égale à 0,15  
20 micron et le plus souvent inférieure à 0,1 micron.

La rugosité d'un film s'exprime généralement au moyen de deux valeurs :

- une valeur correspondant à la rugosité totale  $R_t$ .
- une valeur correspondant à la rugosité moyenne arithmétique  
25  $R_a$  (également appelée CLA selon les termes anglais "center line average").

La rugosité totale  $R_t$  et la rugosité moyenne  $R_a$  sont définies et leur mesure est décrite dans la norme internationale ISO  
R 468.

30

Le diamètre médian en volume est le diamètre sphérique correspondant à 50 % du volume de l'ensemble des particules lu sur la courbe de distribution cumulée reliant le % volumique au diamètre des  
35 particules.

Par diamètre équivalent sphérique d'une particule, on entend le diamètre d'une sphère ayant un volume équivalent à celui de la particule.

La distribution des tailles de particules est déterminée par photométrie sous centrifugation (appareillage Horiba/capa 500).

05 Cette méthode permet de mesurer la variation d'absorbance  $\ln \frac{I_0}{I}$

due à la sédimentation des particules en fonction du temps (t)

$$10 \quad \ln \left[ \frac{I_0}{I} \right]_{d=0}^{d \text{ max}} = K \int_{d=0}^{d \text{ max}} E(d) \frac{n^3(d)}{d} d(d)$$

$I_0$  : lumière transmise par le liquide pur

$I$  : lumière " par la suspension

15  $K$  : constante fonction de la concentration de la suspension et de l'épaisseur de la cellule.

$E(d)$  : coefficient d'extinction (pris égal à 1 quelque soit le diamètre).

$n^3(d)$  : distribution en volume de la taille des particules.

20 La vitesse de sédimentation est reliée au diamètre équivalent sphérique des particules par la formule de Stokes.

$$25 \quad d = \sqrt{\frac{18 \eta_0 \ln(x_2/x_1)}{(\rho - \rho_0) w^2 t}}$$

$\eta_0$  : viscosité du liquide pur

$x_2 - x_1$  : hauteur de chute des particules

$\rho$  : densité de la particule étudiée

$\rho_0$  : densité du liquide

30  $w$  : vitesse angulaire de rotation de la cellule de mesure

Le facteur de forme de volume d'une particule se définit comme le rapport entre le volume de la particule et le cube du diamètre maximal de la particule projeté sur un plan de référence. (voir aussi ouvrage de

35

T. ALLEN : "particles size measurements" - 3ème édition (1981) -  
éditeurs : Chapman and Hall Limited).

Dans le cadre de l'invention, la charge fine pourra donc avoir  
un facteur de forme de volume au plus égal à  $\pi/6$  (particules entièrement  
05 sphériques).

Les descriptions qui vont suivre se rapportent maintenant à la  
couche (B) caractéristique de l'invention

De préférence, les films selon la présente invention sont tels  
que, dans leur couche caractéristique (B), la charge grossière ait un  
10 diamètre médian en volume compris entre 0,5 micron et 2,5 microns.  
Avantageusement, ce diamètre médian sera compris entre 0,5 et 1,5 microns.

La nature de la charge fine peut dans cette couche (B) être très  
variée (calcite, silice, dioxyde de titane, sulfate de baryum ...).  
Avantageusement, on utilise à titre de charge fine du dioxyde de titane  
15 ayant éventuellement subi un traitement de modification de sa surface.

La nature de la charge grossière peut être très variée ; on peut  
utiliser par exemple un aluminosilicate calciné ou hydraté, du carbonate  
de calcium, du silicate de calcium, du phosphate de calcium, du sulfate  
de baryum, de la silice ...

20 Le facteur de forme de volume de la charge grossière n'est pas  
critique. Ainsi, si on emploie du carbonate de calcium à titre de charge  
grossière, on peut mettre en oeuvre de la calcite ou de l'aragonite.

Préférentiellement, la distribution granulométrique de la charge  
grossière est telle qu'il n'y a pas plus de 10 % de charge en volume  
25 ayant un diamètre supérieur à 2,5 microns. Très avantageusement, la  
charge grossière contient moins de 5 % en volume de particules ayant un  
diamètre supérieur à 2,5 microns.

Selon une variante préférentielle de l'invention, la charge fine  
est du dioxyde de titane et la charge grossière est du carbonate de  
30 calcium.

On mettra en oeuvre préférentiellement, selon une variante de  
l'invention, une quantité de charge fine représentant de 0,05 à 0,20 % en  
poids de la couche (B), ainsi qu'une quantité de charge grossière  
représentant 0,005 à 0,02 % en poids de la couche (B).

35 La nature chimique de la couche B peut être très variée. Il peut

s'agir notamment d'un film de polyester ayant éventuellement subi un ou plusieurs traitement d'étirage tels que préalablement indiqués. Il peut également s'agir d'une couche dont la nature chimique par elle-même n'est pas critique et constituée par un liant polymérique (résine  
05 thermoplastique ou thermodurcissable), associée le cas échéant à divers agents de réticulation conventionnels (polyisocyanates, polyacrylates ... ) et contenant la charge fine et la charge grossière telles que précédemment définies. Ces résines peuvent être durcies conventionnellement soit chimiquement soit par irradiation.

10 Selon une variante préférentielle la couche (B) est en polyester. Les films selon l'invention peuvent, comme on l'a déjà dit, être des films minces monocouches (ayant donc des faces externes symétriques) ou des films multicouches ou composites ayant au moins 2 couches différentes et pouvant avoir des faces externes symétriques ou  
15 asymétriques.

Selon une autre variante préférentielle de la présente invention, les films monocouches ou composites sont constitués en totalité de couches polyester.

20 Enfin selon une autre variante avantageuse de la présente invention, les films tels que précédemment définis ont subi un traitement de biétirage dans deux directions orthogonales entre elles.

Les polyesters qui peuvent être utilisés pour préparer les films  
25 selon l'invention peuvent être tout polyester, filmogène linéaire ou essentiellement linéaire, tels qu'obtenus à partir d'un ou de plusieurs diacide(s) carboxylique(s) ou de leurs esters d'alkyle inférieur, (acide téréphtalique, acide isophtalique, acide naphthalènedicarboxylique-2,5, acide naphthalènedicarboxylique-2,6, acide naphthalènedicarboxylique-2,7,  
30 acide succinique, acide sébacique, acide adipique, acide azélaïque, l'acide diphenyldicarboxylique et acide hexahydrotéréphtalique) et d'un ou plusieurs diols ou polyols comme l'éthylèneglycol, le propanediol-1,3, le butanediol-1,4, le néopentylglycol et le cyclohexanediméthanol-1,4, les polyoxyalkylèneglycol (polyoxyéthylèneglycol, polyoxypropylèneglycol  
35 ou leurs copolymères statistiques ou séquencés).

Selon une variante de l'invention, le polyester peut comporter divers groupements hydrosolubles tels que des groupements sulfonates ... (ces groupements sont en général apportés par le réactif acide) ou encore des groupements polyoxyéthylène (apportés en général par le diol ou  
05 polyol).

Généralement, les polyesters utilisés sont des homopolymères ou des copolymères comportant essentiellement des motifs téréphtalates d'alkylène ; de préférence les dits polyesters comportent au moins 80 % en poids de motifs téréphtalate d'éthylèneglycol et, plus  
10 préférentiellement encore, au moins 90 % en poids de tels motifs. Le polyester peut être également un polycondensat résultant du mélange de plusieurs homopolymères dont 80 % en poids et de préférence 90 % en poids sont du polytéréphtalate d'éthylèneglycol.

Avantageusement, le polyester est un polytéréphtalate d'éthylène  
15 glycol dont la viscosité intrinsèque mesurée à 25°C dans l'o-chlorophénol est comprise entre 0,6 et 0,75 dl/g.

La préparation de tels polyesters est connue en soi. Les catalyseurs, stabilisants et additifs mis en oeuvre ne sont pas critiques. Ces derniers doivent être cependant choisis de telle manière  
20 qu'ils n'engendrent pas, au sein de la résine polyester allant constituer la couche (B), des particules solides provenant des résidus catalytiques et susceptibles de modifier de manière néfaste l'état de surface. Eventuellement, les catalyseurs peuvent engendrer des particules de  
taille minime dont les dimensions n'influent pas sur l'état de surface du  
25 film.

Les charges seront de préférence introduites en fin de phase d'estérification ou d'interéchange, sous la forme d'une suspension des particules dans le diol utilisé, (ou encore selon une variante possible dans l'un des diols utilisés).

30 De telles suspensions peuvent être réalisées par simple broyage de la charge ou des charges dispersées dans le diol approprié ; il peut également s'agir d'un broyage suivi d'une centrifugation ou d'une filtration qui permet d'éliminer les particules les plus grosses et les agglomérats de particules ; les suspensions de charge peuvent aussi être  
35 homogénéisées par des techniques connues, telles que par exemple un

traitement approprié à l'aide d'ultrasons. Ces techniques permettent d'ajuster le diamètre médian en volume et les distributions granulométriques.

Pour la préparation des films selon l'invention, on peut opérer  
05 notamment selon les variantes de procédé suivantes :

- les deux charges peuvent être introduites sous la forme de deux suspensions dans le diol approprié ou encore sous la forme d'une suspension commune des deux charges dans le diol, pendant la fabrication du polyester
- 10 - chacune des charges peut être introduite dans un lot différent de polyester, les deux polyesters chargés respectivement par la charge fine et la charge grossière ainsi obtenus étant ensuite mélangés avant l'extrusion avec si nécessaire un polyester non chargé (technique dite des mélanges maîtres).

15 Cette dernière variante présente l'avantage pratique de permettre de préparer des films selon l'invention, comportant diverses proportions respectives de charges fine et grossière, en n'utilisant que deux lots de polyester monochargés et si nécessaire un lot de polyester non chargé.

20 Les films minces polyester étirés chargés, monocouches ou composites selon l'invention peuvent être préparés par des procédés variés conventionnels. La couche (B) caractéristique de l'invention peut être produite soit par une technique d'extrusion ou de coextrusion suivie d'un traitement approprié d'étirage, soit par un procédé d'enduction  
25 réalisé sur un film notamment polyester, monocouche ou composite éventuellement étiré, le procédé d'enduction pouvant le cas échéant être complété par un traitement d'étirage.

Un autre objet de la présente invention est donc constitué par un procédé d'obtention de films minces polyester étirés chargés, par  
30 extrusion ou coextrusion d'un film amorphe soumis ultérieurement à un traitement d'étirage, le film amorphe ou éventuellement étiré étant le cas échéant enduit par une couche polymérique chargée, le procédé étant caractérisé en ce que l'on introduit à titre d'agents glissants dans au moins une composition polymérique filmogène une charge constituée par :

- 35 - une charge fine de diamètre médian en volume inférieur à 0,5

micron, ayant un facteur de forme supérieur à 0,08 et représentant de 0,02 à 0,3 % en poids de la couche

- une charge grossière de diamètre médian en volume égal ou supérieur à 0,5 micron et représentant moins de 0,02 % en poids de la couche.

05 Selon une variante préférentielle, les films monocouches ou composites sont préparés par extrusion ou coextrusion d'au moins un polyester chargé, le film amorphe étant soumis ultérieurement à un traitement d'étirage, le procédé étant caractérisé en ce que l'on  
10 introduit dans au moins une composition polyester une charge constituée par :

- une charge fine de diamètre médian en volume inférieur à 0,5 micron, ayant un facteur de forme supérieur à 0,08 et représentant de 0,02 à 0,3 % en poids du polyester
- 15 - une charge grossière de diamètre médian en volume supérieur ou égal à 0,5 micron et représentant moins de 0,02 % en poids du polyester.

La présente invention est également constitué par un procédé d'obtention des films polyester minces chargés et étirés, caractérisé en  
20 ce que l'on prépare un film polyester monocouche ou composite par extrusion, puis enduit avant ou après étirage le dit film avec une composition polymérique comportant une charge constituée par :

- une charge fine de diamètre médian en volume inférieur à 0,5 micron, ayant un facteur de forme supérieur à 0,08 et  
25 représentant de 0,02 à 0,3 % en poids de la couche
- une charge grossière de diamètre médian en volume compris entre 0,5 micron et 2,5 microns et représentant moins de 0,02 % en poids de la couche.

A titre d'exemple, la présente invention permet de préparer des  
30 films pleine masse chargés étirés biaxialement par extrusion d'une composition polyester en un film amorphe contenant les charges, puis en étirant ce film amorphe de manière connue en soi. L'étirage peut être effectué de manière successive : tout d'abord un étirage dans la direction de la machine (étirage longitudinal) suivi d'un étirage  
35 perpendiculaire à la direction de la machine (étirage transversal) ou

l'inverse, c'est-à-dire un étirage transversal suivi d'un étirage longitudinal.

Généralement, l'étirage longitudinal est effectué avec un taux de 3 à 5 (c'est-à-dire que la longueur du film étiré représente de 3 à 5 fois la longueur du film amorphe) et à une température de 80° à 100°C et l'étirage transversal est effectué avec un taux de 3 à 5 à une température de 90° à 120°C.

L'étirage peut également être effectué de manière simultanée, c'est-à-dire simultanément dans le sens longitudinal et dans le sens transversal, par exemple avec un taux de 3 à 5 et à une température de 80° à 100°C.

Après l'étirage le film est thermofixé de manière également connue en soi, en général à une température de 180° à 230°C.

Les films ainsi préparés ont généralement une épaisseur de 2 à 100 microns et préférentiellement 6 à 25 microns selon l'usage auquel on les destine.

Selon une autre illustration de la présente invention, on peut fabriquer dans des conditions analogues des films minces coextrudés biétirés dont une des couches aura les caractéristiques de charge et de propriétés de films tels que les films pleine masse de la présente invention. L'autre ou les autres couches pourront alors être des couches minces de polyester biétirés éventuellement chargés et dont les compositions ne sont pas en elle-mêmes critiques. Les films composites auront généralement une épaisseur comprise entre 10 et 150 microns.

Les films, selon l'invention, présentent sur leur(s) face(s) caractéristique de bonnes propriétés de surface permettant leur utilisation pour des applications exigeantes telles que les bandes magnétiques pour vidéo.

Généralement, la rugosité totale  $R_t$  (telle que définie précédemment) des films selon l'invention varie de 0,05 à 0,15 et est habituellement inférieure à 0,1 micron. Avantageusement, les films auront leurs faces extérieures symétriques.

La rugosité totale est mesurée selon la norme internationale à l'aide d'un appareil PERIHEN W 5 B.

La mesure correspond à la moyenne de 10 résultats, les divers "facteurs de mesure" étant choisis de la manière suivante : valeur de la longueur d'onde limite ou cut-off : 0,08 ; longueur de palpation : 1,5 mm ; rayon de courbure du palpeur : 3 microns ; force d'appui du palpeur : 30 mmg.

Quand à la rugosité moyenne  $R_a$  également définie précédemment, elle varie habituellement de 0,005 à 0,01 micron.

Outre leur faible rugosité, les films minces chargés et biétirés selon l'invention ont des coefficients de frottement film/film et film/métal faibles, une valeur de haze réduite ainsi qu'une bonne résistance à l'abrasion.

Les caractéristiques des films selon l'invention sont déterminées comme suit :

Coefficient de frottement film/métal : (appelé  $\mu_k$ )

Il correspond à une friction du film passant à vitesse lente sur des rouleaux ou galets métalliques stationnaires ou bloqués. Il simule donc le comportement du film à être enroulé dans une cassette vidéo ou audio.

Le coefficient  $\mu_k$  est mesuré selon une méthode analogue à celle décrite page 11 (paragraphe 3) dans la demande de brevet européen 66 997, avec cependant modification de certains paramètres de mesure, de manière à pouvoir élever la vitesse de défilement (vitesse de défilement : 5 m/minute ; angle d'embarrage : 195°C ; tension aval : 100 g ; largeur de bande : 2,5 cm). Le coefficient  $\mu_k$  est mesuré à l'instant initial et après 100 m de défilement de la bande.

Coefficient de friction film/film :

C'est la détermination de la friction film/film mesurée au démarrage (coefficient statique) et en régime (valeur dynamique) quand un film se déplace par rapport à un autre, à faible vitesse.

Cette mesure est normalisée (norme 311A British Standard 2782).

Haze : cette mesure caractérise la turbidité des films ; elle est effectuée selon la norme ASIM D 1003.

Les films selon l'invention ont habituellement un coefficient  $\mu_k$  inférieur à 0,3 et souvent inférieur à 0,25, et un coefficient de friction dynamique film/film inférieur à 0,6 ; la valeur du haze est bien inférieure à 10 % et souvent inférieure à 5 % pour une épaisseur équivalente de 10 microns.

Les films selon l'invention sont particulièrement remarquables en ce sens qu'en régime dynamique le coefficient  $\mu_k$  demeure constant alors qu'on a procédé à une très grande longueur de défilement de la bande (plusieurs centaines de m).

10

Un autre objet de la présente invention réside dans l'utilisation des films polyester chargés et biétirés pour la fabrication de bandes magnétiques. Ces bandes servent notamment pour des enregistrements d'images et/ou de son (bandes audio et vidéo).

Ces bandes magnétiques sont obtenues par revêtement des films polyester à l'aide d'un dépôt magnétique selon toute technique connue.

Les exemples illustrent l'invention.

#### Exemples

On prépare successivement par transesterification à partir de téréphtalate de diméthyle un lot de polytéréphtalate d'éthylène glycol non chargé et plusieurs lots de polytéréphtalate d'éthylène glycol chargé comme suit :

- I : polyester non chargé
- 25 II : polyester chargé à 0,25 % de  $\text{TiO}_2$  -  
diamètre médian en volume : 0,4 micron
- III : polyester chargé à 0,25 % de  $\text{CaCO}_3$  -  
diamètre médian en volume : 1 micron
- 30 IV : polyester chargé à 0,25 % de  $\text{CaCO}_3$  -  
diamètre médian en volume : 0,4 micron

Les polyesters ont une viscosité intrinsèque égale à 0,65 dl/g.

Les charges ont été introduites sous forme de suspension glycolique que l'on a incorporée dans le milieu réactionnel en fin de réaction d'interéchange.

35

A partir de diverses proportions relatives des polymères I, II, (ou III) et IV, différents films ont été extrudés sur ligne pilote.

Le mélange intime des polymères se fait au niveau de trémies mélangeuses.

05       Après l'extrusion d'un film amorphe, celui-ci est étiré d'abord longitudinalement avec un taux de 3,7 environ à 90°C, puis transversalement avec un taux de 3,7 environ à 110°C.

La thermofixation des films ainsi obtenus se fait à 210°C.

Ces films ont une épaisseur de l'ordre de 10 microns.

10       Les caractéristiques de ces films ainsi que les proportions relatives des polymères I, II, (ou III) et IV qui ont servi à les préparer sont rassemblés dans le tableau ci-après.

15

20

25

30

35

Ref.	épaisseur : du film : micron	charge : Z en poids : dans polyester : polymères : micron	% des différents : en : Z	$\beta'$ : Hz	$\mu_k$	RT : micron	Ra : micron	$\Delta$
1	12	TiO <sub>2</sub> : 0,08 ; CaCO <sub>3</sub> : 0,01	64 I : 32 II : 4 III	0,4 : 3,5 : 1	1 : 100	0,08 : 0,08	0,007 : 1	0,6
2	12	TiO <sub>2</sub> : 0,08 ; CaCO <sub>3</sub> : 0,018	60,8 I : 32 II : 7,2 III	0,4 : 4,5 : 1		0,08 : 0,08	0,008 : 0,9	0,55
3	10	TiO <sub>2</sub> : 0,15 ; CaCO <sub>3</sub> : 0,018	32,8 I : 60 II : 7,2 IV	0,4 : 5,8 : 0,7		0,09 : 0,09	0,009 : 0,8	0,5
essai			32 II					
comparatif	12	TiO <sub>2</sub> : 0,08		0,4	0,2 : 0,32	0,08	0,005	trop collant
témoin A			68 I					
essai			73 II					
comparatif	12	CaCO <sub>3</sub> : 0,06		1	2,2 : 0,2 : 0,3	0,11	0,011	trop collant
témoin B			27 I					

coefficient friction film/métal

$\mu_k$  :  $\mu_k$  initial

$\mu_{k,100}$  :  $\mu_k$  dynamique après 100 m de défillement

\* \* diamètre médian en volume

$\Delta$  { coefficient friction film/film  
 - statique  $\mu_s$   
 - dynamique  $\mu_d$

On observe, à la lecture du tableau, que les films selon l'invention ayant deux populations différentes de charge ont des faibles rugosités, des valeurs de haze peu élevées, et des coefficients  $\mu_k$  n'évoluant que très peu durant le défilement de la bande.

05 Les essais comparatifs réalisés avec une charge unique conduisent à des films ayant des rugosités et des valeurs de haze du même ordre mais où les coefficients  $\mu_k$  s'élèvent nettement plus rapidement.

L'exemple n° 3 a été transposé sur une ligne de production industrielle, les proportions respectives des divers polymères, la nature  
10 des charges et leur quantité demeurent identiques.

Les résultats sont les suivants :

- Haze : 4,7 %

-  $R_t$  : 0,08

-  $R_a$  : 0,008

15

-  $\mu_k$   $\left\{ \begin{array}{l} i : 0,19 \\ 100 : 0,24 \end{array} \right.$

-  $\left\{ \begin{array}{l} \mu_s : 0,85 \\ \mu_d : 0,55 \end{array} \right.$

(le film a une épaisseur de 11 microns).

20

On observera la faible valeur des coefficients  $\mu_k$ ,  $\mu_s$  et  $\mu_d$ , lors de la mise en oeuvre de ce film, qui a une rugosité très faible comparativement aux films pour usage magnétique usuel ( $R_T$  variant de 0,2 à 0,35 micron), aucune différence significative dans l'application magnétique n'a été constatée.

25

30

35

REVENdicATIONS

1 - Films minces polyester étirés chargés, monocouche ou composites ayant une rugosité totale faible sur au moins une face et comportant au moins  
05 une couche polyester (A) et au moins une couche polymérique (B) externe chargée, la couche (B) pouvant être confondue avec la couche (A), les films étant caractérisés en ce que la couche (B) contient :

- 10 - 0,02 à 0,3 % d'une charge fine ayant un facteur de forme au moins égal à 0,08, la charge fine ayant un diamètre médian en volume inférieur à 0,5 micron.
- et moins de 0,02 % d'une charge grossière ayant un diamètre médian en volume égal ou supérieur à 0,5 micron, la charge grossière étant de nature différente de celle de la charge fine.

15

2 - Films selon la revendication 1, caractérisés en ce que le diamètre médian en volume de la charge grossière dans la couche (B) est inférieur à 2,5 microns.

20 3 - Films selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisés en ce que le diamètre médian en volume de la charge grossière de la couche (B) est compris entre 0,5 micron et 1,5 microns.

25 4 - Films selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que dans la couche (B) la charge fine est du dioxyde de titane et en ce que la charge grossière est du carbonate de calcium.

30 5 - Films selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que dans la couche (B) la charge fine représente de 0,05 à 0,20 % du poids de la couche, et en ce que la charge grossière représente de 0,005 à 0,02 % en poids de la couche.

6 - Films selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que la rugosité totale de la couche (B) est au plus égale à 0,15 micron.

35

- 7 - Films selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que la couche (B) est en polyester.
- 8 - Films polyester monocouche selon l'une des revendications 1 à 7.
- 05 9 - Films composites selon l'une des revendications 1 à 7 et comportant au moins sur une face externe une couche (B).
- 10 10 - Films composites selon la revendication 9 dont toutes les couches sont en polyester.
- 11 - Films selon l'une des revendications précédentes et ayant au moins subi un traitement d'étirage dans deux directions orthogonales entre elles.
- 15 12 - Procédé de préparation de films polyester minces chargés étirés selon l'une des revendications 1 à 11, par extrusion ou coextrusion d'un film amorphe soumis ultérieurement à un traitement d'étirage, le film amorphe ou éventuellement étiré étant le cas échéant enduit par une
- 20 couche polymérique chargée, le procédé étant caractérisé en ce que l'on introduit à titre d'agents glissants dans au moins une composition polymérique filmogène une charge constituée par :
- une charge fine de diamètre médian en volume inférieur à 0,5 micron, ayant un facteur de forme au moins égal à 0,08 et
  - 25 représentant de 0,02 à 0,3 % en poids de la couche
  - une charge grossière de diamètre médian en volume égal ou supérieur à 0,5 micron et représentant moins de 0,02 % en poids de la couche.
- 30 13 - Procédé d'obtention de films polyester minces chargés étirés selon l'une des revendications 1 à 11, par extrusion ou coextrusion d'au moins un polyester chargé, le film amorphe étant soumis ultérieurement à un traitement d'étirage, le procédé étant caractérisé en ce que l'on
- 35 introduit dans au moins une composition polyester une charge constituée par :

- une charge fine de diamètre médian en volume inférieur à 0,5 micron, ayant un facteur de forme au moins égal à 0,08 et représentant de 0,02 à 0,3 % en poids du polyester
- une charge grossière de diamètre médian en volume supérieur ou égal à 0,5 micron et représentant moins de 0,02 % en poids du polyester.

14 - Procédé d'obtention de films polyester minces chargés étirés selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on prépare un film polyester monocouche ou composite par extrusion, puis enduit avant ou après étirage le dit film avec une composition polymérique comportant une charge constituée par :

- une charge fine de diamètre médian en volume inférieur à 0,5 micron, ayant un facteur de forme supérieur à 0,08 et représentant de 0,02 à 0,3 % en poids de la couche
- une charge grossière de diamètre médian en volume égal ou supérieur à 0,5 micron et représentant moins de 0,02 % en poids de la couche.

15 - Utilisation des films selon l'une des revendications 1 à 11 pour l'obtention de bandes magnétiques.

25

30

35