

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64 186

Patent dodatkowy
do patentu

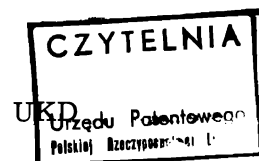
Kl. 42 t¹, 5/72

Zgłoszono: 03.IX.1968 (P 128 903)

Pierwszeństwo: 04.IX.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP G 11 b, 5/72

Opublikowano: 20.XII.1971



Właściciel patentu: Kalle Aktiengesellschaft, Wiesbaden-Biebrich (Niemiecka Republika Federalna)

Nośnik zapisu magnetycznego o niskiej elektrycznej oporności powierzchniowej

1

Przedmiotem wynalazku jest nośnik zapisu magnetycznego o niskiej elektrycznej oporności powierzchniowej i dobrych właściwościach magnetycznych, składający się z poliestrowej folii nośnej, na którą nałożona jest warstwa ferromagnetycznych cząstek.

Zależnie od grubości folii nośnik zapisu magnetycznego może być wykonany jako taśma, kartka, lub tarcza.

Znane nośniki zapisu magnetycznego w formie taśmy składają się z gładkiej folii nośnej, przykładowo poliestrowej, której powierzchnia pokryta jest powłoką z ferromagnetycznych cząstek ułożonych w czynniku wiążącym, którym jest polimer wielocząsteczkowy.

Warunkiem zastosowania takiego czynnika wiążącego jest jego trwałe wiązanie się z powierzchnią folii nośnej, gdy nakładany jest na powierzchnię folii nośnej, jako warstwa zawierająca ferromagnetyczne cząstki. Takie znane taśmy magnetyczne mają często wysoką elektryczną oporność powierzchniową. Taśma magnetyczna przesuwana się w czasie nagrywania, a zwłaszcza przy przewijaniu, z prędkością często do 620 cm/sek po stałych lub ruchomych częściach, które składają się z metalicznego lub niemetalicznego materiału. W czasie tego procesu w wyniku tarcia o te części taśma zostaje naładowana elektrostatycznie.

Wadą znanych nośników zapisu magnetycznego jest to, że silnie naładowane elektrostatycznie

2

taśmy przyczepiają się do stałych płaszczyzn oraz powodują osadzanie się cząstek kurzu.

Dlatego też podejmowano liczne próby zmierzające do wyeliminowania tych wad. Aby to osiągnąć, nośniki zapisu magnetycznego powinny wykazywać przynajmniej kwadratową oporność powierzchniową wynoszącą $10^8 \Omega$ korzystnie $10^9 \Omega$ i mniej. Znane jest nakładanie na folie poliestrowe warstw, które zawierają poza cząstkami ferromagnetycznymi i czynnikiem wiążącym również przewodzącą prąd elektryczny sadzę.

Włączenie sadzy powoduje wprawdzie, jak to wynika z tablicy 1, znaczne zwiększenie przewodności w porównaniu do warstw, które składają się tylko z ferromagnetycznych cząstek i polimeru będącego czynnikiem wiążącym, jednakże równocześnie wyraźnie obniża jakość nośnika zapisu magnetycznego. Jak to wynika z tablicy 1, wraz ze wzrostem udziału sadzy w warstwie, wyraźnie maleje magnetyczna pozostałość nasyceniowa. Magnetyczna pozostałość nasycenia obniża się przy dodaniu sadzy znacznie silniej, niż wynikałoby to z rozrzedzenia cząstek magnetycznych w warstwie.

Porównanie to wskazuje, że w znanych nośnikach zapisu magnetycznego pożądane wartości kwadratowej oporności powierzchniowej uzyskuje się kosztem strat magnetycznych właściwości tylko wtedy, gdy próbuje się przez dodanie sadzy w znany sposób zmniejszyć ładowanie elektrostatyczne nośnika zapisu magnetycznego.

Znane są również dobrze przewodzące prąd elektryczny nośniki zapisu magnetycznego, które wytwarza się w ten sposób, że na powierzchnię poliestrowej folii nośnej nakłada się zdolną do przewodzenia warstwę, która składa się z sadzy w czynniku wiążącym, którym jest polimer wielkocząstkowy, a warstwę magnetyczną nakłada się albo na tę warstwę albo na drugą powierzchnię poliestrowej taśmy.

Nośniki zapisu magnetycznego, które są wykonane tym sposobem mają jednakże tę wadę, że warstwa zdolna do przewodzenia zwiększa grubość i sztywność taśmy. Warstwa ta ponadto utrudnia mycie folii nośnej przed nałożeniem warstwy magnetycznej oraz utrudnia gładzenie na gorąco folii nośnej przed nałożeniem warstwy magnetycznej.

Jeżeli tego rodzaju warstwa przewodząca prąd elektryczny nałożona jest na przeciwległej stronie taśmy do warstwy magnetycznej, to jest ona wystawiona na mechaniczne oddziaływanie magnetofonu i zostaje łatwo starta. Prowadzi to do utraty przewodności poniżej pożądanej wartości (tablica 2) i do osadzania się ścieranego materiału w magnetofonie.

Przy wytwarzaniu tego rodzaju znanych nośników zapisu magnetycznego jest bardzo trudno utrzymać stały, technologicznie optymalny stopień rozdziału sadzy w czynniku wiążącym. Niedostateczny stopień rozproszenia prowadzi do tworzenia się w warstwie grudek sadzy. Grudki te mogą niekorzystnie oddziaływać na warstwę magnetyczną. Również zbyt duży stopień rozproszenia sadzy jest niekorzystny, gdyż może prowadzić do zmniejszenia się przewodności warstwy.

Zadaniem wynalazku jest wytworzenie nośnika zapisu magnetycznego, który nie ma wad dotychczas znanych nośników zapisu magnetycznego.

Zadanie to zostało rozwiązane według wynalazku przez nośnik zapisu magnetycznego składający się z poliestrowej folii nośnej, której przynajmniej jedna powierzchnia ma przewodzącą prąd elektryczny warstwę sadzy, która utrzymuje się trwale bez czynnika wiążącego, oraz drugą warstwę, która składa się z ferromagnetycznych cząstek w czynniku wiążącym, którym jest wielkocząstkowy polimer. Nośniki zapisu magnetycznego według wynalazku wykazują zarówno niską oporność powierzchniową, jak również dobre właściwości elektromagnetyczne.

Warstwa z przewodzącej prąd elektryczny sadzy jest w ulepszonym nośniku zapisu magnetycznego cieńsza niż 2μ , korzystnie cieńsza niż 1μ i wykazuje kwadratową oporność powierzchniową rzędu od 10^8 do $10^9\Omega$, korzystnie wartość rzędu 10^6 do $10^4\Omega$.

Ulepszony według wynalazku nośnik zapisu magnetycznego o podniesionej przewodności prądu elektrycznego i dobrych właściwościach magnetycznych uzyskuje się w ten sposób, że obrabia się jedną lub obie powierzchnie rozciągniętej, poliestrowej folii nośnej lotnym rozpuszczalnikiem lub środkiem spęczniającym dla danych poliestrowych folii nośnych, przy czym stosowany rozpuszczalnik lub środek spęczniający zawiera dobrze rozprosz-

oną, przewodzącą prąd elektryczny sadzę, a następnie poliestrową folię nośną poddaje się obróbce cieplnej.

Obróbka cieplna folii trwa około 1 sek lub dłużej, ze względów praktycznych korzystnie od 1 do 60 sekund, przy temperaturze powyżej punktu przekształcenia się wielocząsteczkowego polimeru, z którego wykonana jest folia. Ogólnie stosuje się temperatury od 120 do 160°C, szczególnie korzystne jest wytwarzanie przy 130°C i czasie obróbki wynoszącym 6 sekund. Obróbka cieplna trwająca dłużej niż 60 sekund nie jest szkodliwa, o ile prowadzona jest w odpowiednim przedziale temperatury, jednakże ze względu na racjonalność sposobu produkcji należy możliwie jak najbardziej skrócić czas obróbki cieplnej. Rozproszenie sadzy w rozpuszczalniku lub środku spęczniającym można uzyskać przy zastosowaniu urządzeń rozpraszających. Mogą to być szybko biegnące mieszkadła, młyny kulowe lub syreny ultradźwiękowe.

W niektórych przypadkach celowym jest poprawienie uzyskanego wymienionymi urządzeniami stopnia rozproszenia sadzy w rozpuszczalniku lub środku spęczniającym przez zastosowanie odpowiedniego, działającego rozpraszającego czynnika. Odpowiednim do tego celu czynnikiem rozpraszającym mogą być na przykład: środki anionowe, jak sole kwasów alkiloarylosulfonowych lub środki niejonowe, jak eter polioksyetylowolaurylowy.

Środki te stosuje się do wymienionego celu w stężeniu do 5%, korzystnie do 3%, w odniesieniu do ilości sadzy. Wskazane środki nie są w stanie tworzyć warstw, które osadzają się trwale na powierzchni poliestrowej folii nośnej. Nie mogą one dlatego pełnić funkcji czynnika wiążącego, służącego do zamocowania sadzy na powierzchni folii.

Poliestrową folię nośną poddaną takiej obróbce wstępnej powleka się warstwą magnetyczną stanowiącą zawiesinę drobno rozdzielonych ferromagnetycznych cząstek w roztworze wielocząsteczkowego polimeru, w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym, przy czym polimer ten stanowi środek wiążący. Uprzednio nałożoną warstwę przewodzącą prąd elektryczny i poliestrową folię nośną z tak nałożonymi dwoma warstwami poddaje się obróbce cieplnej w celu wysuszenia nałożonej warstwy, korzystnie w strumieniu gazu, zwłaszcza w strumieniu powietrza, przy czym zachodzi zestalenie środka wiążącego.

Strumień gazu ma temperaturę od 60 do 150°C, korzystnie od 70 do 130°C, przy czym oddziaływa on od 5 do 120 sekund, korzystnie od 10 do 90 sekund. Dłuższy czas oddziaływania nie powoduje niekorzystnych następstw, o ile pracuje się w wymienionym przedziale temperatury.

Warstwę magnetyczną można nałożyć również na tę stronę poliestrowej folii nośnej, na której nie ma warstwy sadzy. Przed nałożeniem warstwy magnetycznej poliestrową folię nośną można myć lub wygładzać w podwyższonej temperaturze.

Stosowane powlekanie folii nośnej warstwą magnetyczną stanowiącą drobno rozdzielone, ferromagnetyczne cząstki i przewodzącą prąd elektryczny sadzę rozpuszczone w rozpuszczalniku lub środku

spęczniającym wykazują zawartość ciała stałego 0,1% do 8,0%, korzystnie 0,5% do 5,0% wagowych. Nakłada się przy tym 10 do 50 g tej zawiesiny na m² powlekanej powierzchni folii, tak iż powleczone na powierzchnia folii wykazuje od 0,05 do 2,5 g sadzy.

Korzystnie jest gdy na m² powlekanej powierzchni używa się 13 g zawiesiny w stężeniu 3%, przy czym uzyskuje się stężenie sadzy wynoszące 0,4 g/m².

Odpowiednie poliestrowe folie nośne nośnika zapisu magnetycznego według wynalazku zawierają co najmniej 80% w stosunku molowym polimerizowanego etylenotereftalanu i wytwarzane są przez dwuosiowe rozciąganie powierzchniowe w stosunku co najmniej 1:6.

Znane są odpowiednie rozpuszczalniki dla poliestrów, które dostatecznie skutecznie i wystarczająco szybko rozpuszczają lub spęczniają powierzchnię folii. Można je podzielić na fenole i ich pochodne, jak chlorofenole, krezole, chlorotymole, nitrofenole, dwu i trzy-oksybenzole, jak rezorcyna lub pyrogallol lub czterochlorofenol oraz na chlorowcowe węglowodory to jest chlorowcowane niższe kwasy tłuszczowe, jak kwas bromooctowy, kwas tróchlorooctowy, kwas tróchlorofenooksyooctowy, kwas trójfluorooctowy.

Szczególnie korzystne są chlorowcopochodne (halogenki) niższych kwasów tłuszczowych. Stosuje się je jako wodne roztwory w stężeniu 5—30%, najkorzystniej jeżeli stężenie wynosi 10—20%. W poszczególnych przypadkach celowych będzie stosowanie halogenków kwasów karboksylowych lub mieszaniny ich wodnych roztworów. Właściwymi ferromagnetycznymi tworzywami dla warstwy magnetycznej nośnika zapisu magnetycznego według wynalazku są na przykład: Gamma tlenki żelaza III o strukturze iglastej, ferryty i magnetyty o strukturze iglastej oraz tlenek chromu IV o strukturze iglastej.

Odpowiednimi wielkocząsteczkowymi środkami wiążącymi dla warstwy magnetycznej mogą być na przykład kopolimery klasy: chlorek winylu — octan winylu, poliwinyl — polibutyral, butadienoakrylomityl, estry poliuretanu, etery poliuretanu, poliwęglany, polimoczniki i mieszaniny tych polimerów.

W porównaniu do znanych, sprzedawanych nośników zapisu magnetycznego nośnik według wynalazku wykazuje szereg zalet. Można uzyskać większą przewodność prądu elektrycznego niż w znanych dotychczas nośnikach. Tablica 3 przedstawia zestawienie kilku będących na rynku nośników zapisu magnetycznego. Warstwa przewodząca prąd elektryczny nie ściera się. Przyczepność przewodzących prąd cząstek do powierzchni folii nie zostaje zmniejszona roztworami myjącymi, gdyż nie rozpuszczają one poliestrowej folii. Przewodząca prąd elektryczny warstwa sadzy wykazuje taką samą wytrzymałość na działanie temperatury co poliestrowa folia nośna.

Przewodząca prąd elektryczny warstwa według wynalazku nie zmienia właściwości magnetycznych nośnika zapisu magnetycznego, nie wpływa rów-

nież na rozproszenie cząstek magnetycznych w czynniku wiążącym. Przewodność ulepszonego nośnika zapisu magnetycznego można ustawiać w dużym zakresie i z wysokim stopniem powtarzalności, przez to, że nanosi się na powierzchnię folii optymalną dla każdorazowego celu ilość sadzy.

Nie jest ona zależna od warunków zewnętrznych przy 10 do 90% względnej wilgotności powietrza i temperaturach od -40 do 100°C.

Warstwa z przewodzącej sadzy wykazuje nie tylko bardzo dobrą przyczepność do folii poliestrowej, lecz także przyczepność warstwy magnetycznej przy zastosowaniu szeregu typowych czynników wiążących, jak chlorek winylu — octan winylu, chlorek winylu — octan winylu — alkohol winylowy — mieszanina polimerów. Przez dodanie organicznych lub nieorganicznych pigmentów można zmienić fizyczne właściwości warstwy przewodzącej prąd elektryczny. Przez dodanie grafitu lub innego środka można poprawić ślizganie się warstwy. Dalsze modyfikacje nie ograniczają się do podanych przykładów.

Przykład I. W 100 g roztworu z 10 g kwasu tróchlorooctowego w 90 g wody rozprowadza się przy pomocy młyna kulowego — 3,0 g sadzy przewodzącej prąd elektryczny. 13 g tej zawiesiny nakłada się na m² folii nośnej wytworzonej z polietylenotereftalanu o grubości 36μ przez dwuosiowe rozciąganie powierzchniowe w stosunku 1:14, podaje się działaniu strumienia powietrza w ciągu 10 sekund ogrzanego do temperatury 130°C., przy czym folia jest mechanicznie naprężona. Na m² powierzchni folii przypada przy tym 0,4 g sadzy, co stanowi warstwę sadzy cieńszą niż 1μ.

Masę tworzącą warstwę magnetyczną przy lepkości od 1000 do 2000 cP przy 20°C wytwarza się przez 50-godzinne mielenie w młynie kulowym następujących części składowych: tlenku żelaza Gamma III w ilości 750 g, 20% roztworu w ketonie metylowym mieszaniny polimerów chlorku winylu — octanu winylu w stosunku 87:13 w ilości 500 g, 20% roztworu w ketonie metylowym mieszaniny polimerów chlorku winylu — octanu winylu — alkoholu winylowego w stosunku 91:3:6 w ilości 375 g, fosforanu trójkrezolu w ilości 30 g, ftalanu dwu-butyłowego w ilości 30 g, lecytyny w ilości 10 g, stearynianu ołowiu II w ilości 5 g, ketonu metylowo-etylowego w ilości 300 g.

W ten sposób otrzymaną masę nakłada się na warstwę sadzy znajdującą się na poliestrowej folii nośnej i suszy się przez 30 sekund pod działaniem strumienia powietrza o temperaturze 115°C. Grubość tej warstwy wynosi 10μ.

Warstwa magnetyczna przyczepia się dobrze do warstwy sadzy znajdującej się na poliestrowej folii. Tak otrzymany nośnik zapisu magnetycznego ma kwadratową oporność powierzchniową $3,9 \times 10^4 \Omega$.

Przykład II. W roztworze z 88 g wody, 10 g kwasu tróchlorooctowego i 2 g kwasu dwuchlorooctowego rozprowadza się 2,8 g sadzy przewodzącej prąd elektryczny oraz 1,3 g grafitu mieszając w młynie kulowym. 11 g tej zawiesiny nakłada się na m² poliestrowej folii nośnej o gru-

bości 23 μ otrzymanej przez dwuosiowe rozciąganie w stosunku 1:12 i podgrzewa się przez 8 sekund pod działaniem strumienia powietrza o temperaturze 140°C, przy czym folia jest mechanicznie naprężona. Na m² powierzchni folii przypada przy tym 0,3 g sadzy. Warstwa grafitu i sadzy jest cieńsza niż 1 μ . Warstwa sadzy przyczepia się dobrze do poliestrowej folii nośnej.

Na niepowleczonej stronie poliestrowej folii nośnej nakłada się warstwę masy magnetycznej. Warstwa ta pod działaniem strumienia powietrza o temperaturze 115°C jest wysuszana przez 25 sekund. Uzyskana warstwa o grubości 9 μ składa się w 65 % z Gamma tlenku żelaza III o strukturze iglastej, 30% rozpuszczalnych uretanów poliestrowych, 3% lecytyny i 2% ftalanu dwubutylowego.

Kwadratowa oporność powierzchniowa uzyskanego w ten sposób nośnika zapisu magnetycznego wynosi 8,6 $\times 10^5 \Omega$. Pętla tej taśmy magnetycznej prowadzona jest pomiędzy dwiema tarczami filcowymi i obciążona przy tym siłą 150 p/m². Pętla ta przebiega 50 cykli na minutę. Miarą wytrzymałości na ścieranie warstwy sadzy uważa się kwadratową oporność powierzchniową taśmy magnetycznej, mierzoną na warstwie sadzy. Uzyskane wartości podaje tablica 2.

Podane przykłady służą do wyjaśnienia wynalazku, który nie ogranicza się jednakże do tych przypadków.

Przykład III. W 100 g roztworu z 20 g metylofenolu w 80 g wody rozprowadza się 3 g sadzy. 10 g tej zawiesiny nakłada się na m² naprężonej folii z polietylenotereftalanu o grubości 36 μ i otrzymanej przez dwuosiowe rozciąganie w stosunku 1:13 i podgrzewa się przez 10 sekund do temperatury 200°C.

Na m² powierzchni wypada przy tym 0,3 g sadzy. Grubość warstwy sadzy jest mniejsza niż 1 μ .

Masę powłoki magnetycznej wytwarza się według przykładu I i nakłada się na tę stronę folii nośnej, która pokryta jest warstwą sadzy, a następnie suszy się ją w strumieniu powietrza o temperaturze 115°C przez 30 sekund. Grubość wysuszonej warstwy magnetycznej wynosi 10 μ . Tak wytworzony nośnik zapisu magnetycznego ma kwadratową oporność powierzchniową wynoszącą 4,1 $\times 10^5 \Omega$.

Tablica 1

Magnetyczna pozostałość nasyceniowa i kwadratowa oporność powierzchniowa taśm magnetycznych w zależności od stężenia sadzy w warstwie magnetycznej

% wagowy sadzy	Magnetyczna pozostałość nasyceniowa (Gauss)	Kwadratowa oporność powierzchniowa (Ω)
0	1 100	8,4 $\times 10^{14}$
2	1 015	4,7 $\times 10^{10}$
4	900	1,2 $\times 10^7$
6	760	2,0 $\times 10^6$

Tablica 2

Kwadratowa oporność powierzchniowa nośników zapisu magnetycznego z warstwą sadzy

Czas ścierania w godzinach	0	5	100
	Kwadratowa oporność powierzchniowa		
Znane nośniki zapisu magnetycznego z sadzą w czynniku wiążącym	1,2 $\times 10^7$	8,3 $\times 10^8$	5,9 $\times 10^9$
Nośnik zapisu magnetycznego według wynalazku	8,8 $\times 10^5$	8,9 $\times 10^5$	9,8 $\times 10^5$

Tablica 3

Kwadratowa oporność powierzchniowa nośników zapisu magnetycznego

Znana taśma komputera	4,7 $\times 10^8 \Omega$
Znana taśma komputera	2,4 $\times 10^6 \Omega$
Taśma według wynalazku (przykład I)	3,9 $\times 10^4 \Omega$
Taśma według wynalazku (przykład II)	8,6 $\times 10^5 \Omega$

Zastrzeżenia patentowe

1. Nośnik zapisu magnetycznego o niskiej elektrycznej oporności powierzchniowej, składający się z dwuosiowo rozciągniętej, poliestrowej folii nośnej i warstwy z ferromagnetycznych cząstek w czynniku wiążącym, którym jest wielkocząsteczkowy polimer, **znamienny tym**, że poliestrowa folia nośna ma przynajmniej na jednej powierzchni trwale przyczepioną, bez czynnika wiążącego, warstwę z przewodzącej prąd elektryczny sadzy.

2. Nośnik według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się z poliestrowej folii nośnej, która ma na powierzchni trwale przyczepioną, bez czynnika wiążącego, warstwę z przewodzącej prąd elektryczny sadzy, na którą nałożona jest dalsza warstwa ferromagnetycznych cząstek w czynniku wiążącym, którym jest wielkocząsteczkowy polimer.

3. Nośnik według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poliestrowa folia nośna ma na jednej powierzchni trwale przyczepioną, bez czynnika wiążącego warstwę z przewodzącej prąd elektryczny sadzy, a na drugiej powierzchni ma warstwę z ferromagnetycznych cząstek w czynniku wiążącym, którym jest wielkocząsteczkowy polimer.

4. Nośnik według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że poliestrowa folia nośna składa się przynajmniej w 80% w stosunku molowym z polietylenotereftalanu.

5. Nośnik według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że wykazuje kwadratową oporność powierzchniową o wartości rzędu od 10⁸ do 10⁹ Ω .

6. Nośnik według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że wykazuje kwadratową oporność powierzchniową w przedziale wartości od 10⁸ do 10⁹ Ω .

7. Nośnik według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że ma trwale przyczepioną bez czynnika wiążącego warstwę sadzy, która jest nie grubsza niż 2 μ .

8. Nośnik według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że ma trwale przyczepioną, bez czynnika wiążącego warstwę sadzy, która jest nie grubsza niż 1 μ .