RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 517 099**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 82 19899**

(54) **Support d'enregistrement magnétique.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **G 11 B 5/72; C 08 L 83/04; C 10 M 7/48.**

(22) Date de dépôt..... 26 novembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *JP, 26 novembre 1981, n° 189 617/81.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 21 du 27-5-1983.

(71) Déposant : Société dite : SONY CORPORATION. — JP.

(72) Invention de : Masashi Somezawa, Shigeo Kimura, Yuji Hinoto et Hiroshi Yoshioka.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger, 115, bd Haussmann, 75008 Paris.

" Support d'enregistrement magnétique ".

La présente invention concerne le domaine des supports d'enregistrement magnétiques formés d'une base non magnétique et d'une couche magnétique contenant des particules susceptibles d'être aimantées, dispersées dans un liant. L'invention concerne une couche de lubrification perfectionnée formée d'un ou plusieurs composés d'organo-polysiloxane.

Un support d'enregistrement magnétique utilisé pour l'enregistrement audio, l'enregistrement vidéo ou d'autres enregistrements magnétiques est en cours d'utilisation, en contact avec des organes de guidage, des têtes magnétiques et analogues. Dans le cas d'un appareil d'enregistrement sur bande vidéo (magnétoscope à bande) comme on est en présence de vitesses relativement élevées de la bande, il faut que la bande présente une résistance à l'usure suffisamment élevée et un coefficient de frottement suffisamment faible pour défiler sans heurt et de façon continue pour une durée prolongée. De plus, la couche de poudre magnétique formée de particules susceptibles d'être aimantées, appliquée sur le support d'enregistrement magnétique doit être suffisamment liée à la base pour résister à l'effet de pélement ou de détachement de la poudre en cours d'utilisation. La bande

magnétique doit également présenter une bonne caractéristique de division.

Les supports d'enregistrement magnétiques qui ont des coefficients de frottement relativement élevés, vibrent sur les organes de guidage et/ou sur les têtes magnétiques au cours de l'enregistrement et/ou de la reproduction, ce qui déforme les signaux enregistrés ou les signaux reproduits par rapport aux signaux d'origine et cela en fonction de la fréquence. Dans certains cas, il peut y avoir flottement du support d'enregistrement qui produit un son dit de type "Q", résultant de la mise en vibration du support d'enregistrement.

Diverses tentatives ont été faites pour remédier aux inconvénients ci-dessus et pour donner au support d'enregistrement des caractéristiques de lubrification et de douceur mais aucun lubrifiant parfaitement satisfaisant pour les supports d'enregistrement magnétiques n'a été développé jusqu'à présent. A titre d'exemple, on a proposé d'utiliser des lubrifiants solides tels que du disulfure de molybdène, du graphite ou une cire de façon à mélanger le lubrifiant à la couche magnétique contenant de la poudre magnétique telle que par exemple de l'oxyde de fer gamma-Fe_2O_3 et un liant tel que du chlorure de polyvinyle. De tels lubrifiants ne permettent pas d'améliorer la fiabilité du support d'enregistrement magnétique. Lorsqu'une grande quantité de lubrifiant solide est mélangée à la couche magnétique, cela détériore les caractéristiques magnétiques du support d'enregistrement. On a également proposé d'utiliser des lubrifiants tels que des acides gras ou des esters d'ordre élevé ou encore des hydrocarbures paraffiniques ou des huiles siliconées telles que de l'huile de diméthylsilicone ou de l'huile de diphénylsilicone comme agents lubrifiants. Ces lubrifiants ne donnent

pas une fiabilité et une lubrification suffisantes, si bien que le support d'enregistrement magnétique qui contient de tels lubrifiants ne peut efficacement s'utiliser dans des cassettes destinées à des magnétoscopes. Les supports d'enregistrement magnétiques contenant de grandes quantités de tels lubrifiants peuvent présenter des phénomènes de"suintement" ou de "fuite" résultant de l'échappement du lubrifiant ou de sa diffusion à la surface de la couche magnétique pour s'en séparer. Le suintement qui se produit au niveau de la couche magnétique peut provoquer un glissement et collage, si bien que les différentes couches de la bande enroulée collent l'une à l'autre.

On a en outre proposé d'utiliser certains composés d'organo-polysilicone comme lubrifiants pour améliorer les caractéristiques de lubrification de tels supports d'enregistrement magnétiques. A titre d'exemple, le brevet U.S 3.993.846 décrit un composé de polyoxyalkylène substitué de silicone correspondant à la formule suivante :

$$RO(CHR''CH_2O)_{n_1}\ (SiCH_3CH_3O)_m(CH_2CHR''O)_{n_2}R'$$

(dans cette formule R et R' représentent un groupe d'hydrocarbures aliphatiques ayant entre 8 et 18 atomes de carbone, R" est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyl, m est un nombre entier allant de 1 à 15 et n_1 et n_2 sont des nombres entiers dont la somme est comprise entre 2 et 16).

Ce lubrifiant présente des perspectives importantes en donnant un support d'enregistrement magnétique perfectionné qui remédie au moins si ce n'est à tous les problèmes de l'art antérieur.

Le brevet U.S 4.007.314 décrit un composé lubrifiant d'organosilicone correspondant à la formule

générale suivante :

$$(RCOO)_nSi(CH_3)_{4-n}$$

(dans cette formule R est un groupe d'hydrocarbures aliphatiques contenant entre 7 et 17 atomes de carbone et n est un nombre entier compris entre 1 et 3).

Ce lubrifiant présente également des perspectives très importantes en créant un support d'enregistrement magnétique ayant des caractéristiques de lubrification perfectionnées.

Le brevet U.S 4.131.717 décrit un support d'enregistrement magnétique composé d'une base non magnétique recouverte d'une couche magnétique qui contient et/ou est revêtue d'un organopolysiloxane ayant une unité moyenne représentée par la formule suivante :

$$(CH_3)\ (RO)_n(R'COO)_mSiO_{\frac{3-n-m}{2}}$$

(dans cette formule, R est un groupe hydrocarbure monovalent ayant entre 1 et 5 atomes de carbone, R' est un groupe d'hydrocarbures aliphatiques monovalents ayant entre 7 et 17 atomes de carbone, n est un nombre nul ou positif, m est un nombre positif, satisfaisant à la condition n + m , inférieur à 3 et le nombre d'atomes Si dans une molécule telle que de l'organopolysiloxane est compris entre 2 et 8).

Les supports d'enregistrement magnétiques contenant de tels lubrifiants présentent un coefficient de friction dynamique très réduit et une tendance notablement réduite pour la couche magnétique de perdre ses caractéristiques magnétiques ainsi qu'une possibilité de division perfectionnée.

Le brevet U.S 4.007.313 décrit un lubri-

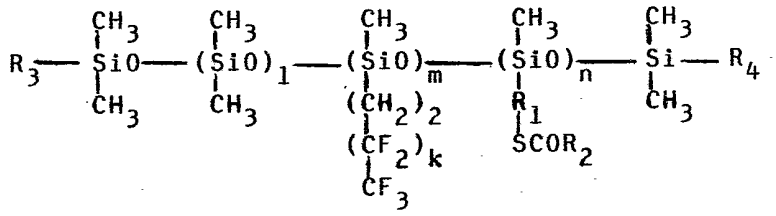
fiant pour un support d'enregistrement magnétique formé d'un composé d'organosilicone-fluoré correspondant à la formule :

$$(RCOO)_n Si(CH_3)_{3-n}$$
$$\quad\quad\quad

en réduisant les défauts et les inconvénients des lubrifiants classiques de l'art antérieur.

A cet effet, l'invention concerne un support d'enregistrement magnétique formé d'une base non magnétique recouverte d'une couche magnétique composée de particules dispersées dans un liant. La base ou la couche de recouvrement contient un lubrifiant perfectionné qui donne les caractéristiques avantageuses mentionnées ci-dessus.

Les lubrifiants utilisés dans la mise en oeuvre de l'invention sont des composés d'organopolysiloxane correspondant à la formule générale suivante (I) :



(I)

(dans cette formule R_1 est un résidu d'hydrocarbure divalent ayant entre 1 et 5 atomes de carbone, R_2 est un résidu d'hydrocarbure monovalent ayant entre 7 et 21 atomes de carbone, R_3 et R_4 peuvent être identiques ou différents et correspondent aux groupes $-CH_3$, $-(CH_2)_2(CF_2)_kCF_3$ ou $-R_1SCOR_2$; k est un nombre entier ou nul compris entre 1 et 12, chacune des lettres l, m et n est un nombre nul ou entier compris entre 1 et 200 et la somme de l + m + n peut atteindre jusqu'à 300 à condition qu'au moins l'un des radicaux R_3 et R_4 corresponde au groupe $-R_1SCOR_2$, chacune des lettres l, m et n peut être nulle et lorsqu'au moins l'un des groupes R_3 et R_4 correspond à un groupe autre que le groupe $-R_1SCOR_2$, chacune des lettres l et m peut être

égale à 0 mais n est un nombre entier compris entre 1 et 200).

La présente invention sera décrite plus en détail suivant la description faite à l'aide des dessins dans lesquels :

- les figures 1A-1E sont des exemples de supports d'enregistrement magnétiques à couche perfectionnée selon l'invention dans différentes positions.

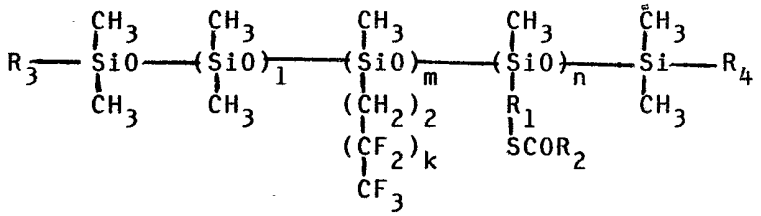
- la figure 2 est un graphique de la relation entre la caractéristique "immobile" et les périodes de stockage.

- la figure 3 est un graphique de la relation entre la caractéristique "immobile" et les coefficients de frottement dynamiques en fonction des quantités de lubrifiant (organo-polysilocanes) ajoutées à la couche magnétique.

DESCRIPTION DE DIFFERENTS MODES DE REALISATION PREFERENTIELS :

La présente invention se propose de créer un support d'enregistrement magnétique formé d'une base non magnétique recouverte d'une couche magnétique composée de particules magnétiques ou susceptibles d'être aimantées, dispersées dans un liant, la base étant munie d'une couche contenant au moins l'un des lubrifiants décrits ci-après.

Les composés d'organo-polysiloxane que l'on peut utiliser dans le cadre de la présente invention correspondent à la formule générale suivante :



(I)

(Dans cette formule :

R_1 est un résidu d'hydrocarbure divalent ayant entre 1 et 5 atomes de carbone,

R_2 est un résidu d'hydrocarbure monovalent ayant entre 7 et 21 atomes de carbone,

R_3 et R_4 peuvent être identiques ou différents et correspondent aux groupes $-CH_3$, $-(CH_2)_2(CF_2)_kCF_3$ ou $-R_1SCOR_2$,

k est un nombre entier ou nul compris entre 1 et 12,

chacune des lettres l, m et n est un nombre nul ou entier compris entre 1 et 200 et la somme de l + m + n peut atteindre jusqu'à 300 à condition qu'au moins l'un des radicaux R_3 et R_4 correspondent au groupe $-R_1SCOR_2$, chacune des lettres l, m et n peut être nulle et lorsqu'au moins l'un des groupes R_3 et R_4 correspond à un groupe autre que me groupe $-R_1SCOR_2$, chacune des lettres l et m peut être égale à 0 mais n est un nombre entier compris entre 1 et 200).

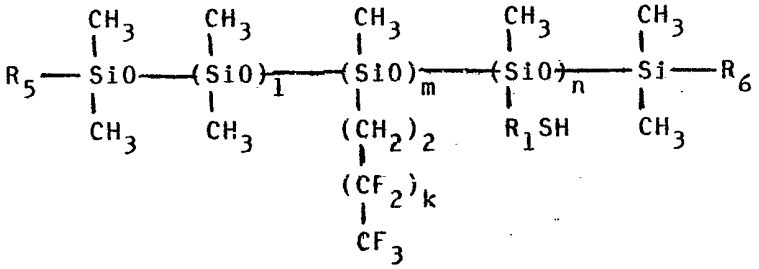
L'expression "résidu d'hydrocarbure divalent" utilisée ci-dessus désigne un résidu d'hydrocarbure aliphatique divalent à chaîne droite ou à branche, saturé ou non saturé. Le résidu d'hydrocarbure peut comporter une chaîne divalente droite ou à branche, un groupe alkylène inférieur ou un groupe alkénylène inférieur. Le groupe alkylène selon la présente description comprend par exemple : méthylène, éthylène, propylène, méthyléthylène, éthylméthylène, butylène, pentylène, méthylpropylène, éthylpropylène, méthylbutylène et propylméthylène. Le groupe alkénylène selon la présente description comprend par exemple : éthénylène, propénylène, méthyléthénylène, buténylène, méthylbutenylène, hepténylène et méthylpropénylène. Le terme "résidu d'hydrocarbure monovalent" se compose d'un résidu d'hydrocarbure monovalent, à chaîne droite ou à branche,

saturé ou non saturé. Le résidu d'hydrocarbure monovalent se compose d'un groupe monovalent, d'une chaîne droite ou à branche, d'un groupe alkyl d'ordre supérieur ou d'un groupe alkényl d'ordre supérieur. Le groupe d'alkyl d'ordre supérieur peut comporter par exemple : heptyl, octyl, nonyl, décyl, indécyl, tridécyl, pentadécyl, heptadécyl, nonadécyl, hénéicosyl, méthylheptyl, éthylheptyl, méthylnonyl, méthyléthylhexyl, méthyltridécyl, propylhexadécyl, éthylnonadécyl et méthyléicosyl. Le groupe alkényl d'ordre supérieur peut comporter par exemple : heptényl, octényl, nonényl, décényl, indécényl, tridécényl, pentadécényl, heptadécényl, nonadécényl, hénéicosényl, méthylhexényl, étylpentényl, méthylméthylhéxényl, propylheptényl, méthyldodécényl, éthyltridécényl, méthyltétradécényl, étylhexadécentyl, méthyloctadécényl et éthylnonadécényl.

Dans la formule (I) ci-dessus, il est préférable de limiter le quotient obtenu par division par n de la somme l + m + n + 2 à une valeur égale ou supérieure à 0,2.

Les composés d'organo-polysiloxane à utiliser comme lubrifiants dans la mise en oeuvre de la présente invention peuvent se préparer selon différents procédés comme par exemple le procédé suivant :

Les composés d'organo-polysiloxane selon la formule (I) peuvent se préparer en faisant réagir un composé contenant un groupe mercapto représenté par la formule générale suivante (II) :



(II)

formule dans laquelle R_5 et R_6 peuvent être identiques ou différents et correspondent aux groupes $-CH_3$, $-CH_2CH_2(CF_2)_kCF_3$ ou $-R_1SH$; et R_1, k, l, m et n ont la même signification que ci-dessus, avec des halogénures d'acide gras représentés par la formule (III) suivante :

$$R_2\ COX \qquad (III)$$

(dans cette formule X est un atome d'halogène et R_2 a la même signification que ci-dessus), et en présence d'un déoxydant tel que la tiéthylamine et la pyridine.

Dans le composé selon la formule (III), l'expression "atome d'halogène" signifie par exemple le chlore ou le brome.

Il est clair que les composés d'organo-polysiloxane représentés par la formule (I) ci-dessus peuvent également se préparer selon des procédés autres que ceux décrits ci-dessus.

Dans les composés d'organo-polysiloxane selon la formule (I), dans lesquels une partie thioester représenté par le groupe $-SCOR_2$ est lié par l'intermédiaire d'un résidu d'hydrocarbure divalent représenté par le groupe $-R_1-$ ayant entre 1 et 5 atomes de carbone, la fixation du groupe thioester sur l'atome Si est rendue plus forte que lorsque le groupe thioester est réuni directement à l'atome Si sans interposition du groupe R_1, car l'hydrolyse peut entraîner la décomposition de la liaison entre le groupe thioester et l'atome Si et supprimer le groupe thioester qui présente par ailleurs des caractéristiques de lubrification pour le support d'enregistrement magnétique. Ainsi, la présence du radical R_1 entre le groupe thioester et l'atome Si sert dans une très large mesure à réduire la destruction des caractéristiques de lubrification au cours du temps. Bien que le nombre d'atomes de carbone du groupe

R_1 soit limité à 5 par suite de considérations pratiques étant donné qu'il est difficile d'avoir des substituants avec plus de 5 atomes de carbone, il n'y a en théorie aucune raison de ne pas avoir de substituants ayant plus de 5 atomes de carbone et d'arriver à de meilleures caractéristiques de lubrification des composés d'organo-polysiloxane.

Le nombre d'atomes de carbone du groupe R_2 dans le groupe acyloxy est de préférence compris entre 7 et 21 étant donné qu'un composé ayant un groupe acyloxy avec moins de 7 atomes de carbone ne diminue pas suffisamment le coefficient de frottement dynamique du support d'enregistrement magnétique et tend à diminuer durablement celui-ci. Un composé d'organo-polysiloxane ayant un groupe acyloxy de plus de 21 atomes de carbone tend par ailleurs à provoquer un suintement excessif car il peut provoquer une diminution de la solubilité de la peinture magnétique ou augmenter le point de fusion de ce composé.

On suppose que la présence des atomes de fluorure dans le substituant $-CH_2CH_2(CF_2)_kCF_3$ et/ou dans le substituant $-CH_2CH_2(CF_2)_kCF_3$ tend à diminuer l'énergie qui est produite pendant l'utilisation sur une surface d'une couche magnétique ou d'un revêtement contenant un composé d'organo-polysiloxane selon la formule (I), entraînant une diminution du coefficient de frottement dynamique du support d'enregistrement magnétique muni de ce composé. Un composé d'organo-polysiloxane ayant un substituant avec plus de 12 atomes de carbone substitués par des atomes de fluore tend à diminuer la solubilité de la peinture magnétique et à augmenter le point de fusion de ces composés. Un composé d'organo-polysiloxane ayant une ou des parties SIO avec chacun de tous les symboles l, m, n dépassant la ou les limites supérieures tend

à diminuer la compatibilité avec le liant.

Selon l'invention, les lubrifiants d'organo-polysiloxane selon la figure (I) peuvent être ajoutés ou mélangés à des particules magnétiques et des liants utilisés pour former la couche magnétique sur la base non magnétique ou encore les lubrifiants d'organo-polysiloxane peuvent être appliqués comme revêtements formant une couche supérieure sur la couche magnétique. La base non magnétique peut avoir une couche de revêtement d'appui formée d'un lubrifiant d'organo-polysiloxane sur la surface opposée à la surface sur laquelle est formée la couche magnétique ou encore le lubrifiant d'organo-polysiloxane peut être ajouté ou être mélangé à un revêtement de base contenant par exemple du carbone ou être appliqué comme revêtement sur un revêtement de base tel qu'un revêtement de recouvrement de base.

La figure 1A montre un exemple dans lequel le lubrifiant d'organo-polysiloxane selon la formule (I) est appliqué comme revêtement sur une base non magnétique 1 comme couche magnétique 2 contenant des particules susceptibles d'être aimantées et un liant. La figure 1B montre une couche de revêtement ou couche supérieure 3 contenant le lubrifiant appliqué comme revêtement sur la couche magnétique 2a. La figure 1C montre un exemple selon lequel la base non magnétique 1 porte une couche magnétique 2a et est munie d'une couche de revêtement arrière 4 contenant le lubrifiant à la surface de la base non magnétique, opposée à la surface qui est munie de la couche magnétique 2. La figure 1D montre un exemple de revêtement par une couche arrière 5 contenant le lubrifiant à la surface de la base non magnétique 1, la couche magnétique 2a étant formée sur la surface opposée à la surface sur laquelle est appliquée la couche arrière 5. La figure

lE montre un exemple selon lequel un revêtement 6 formant la couche arrière contenant le lubrifiant est réalisé sur un revêtement arrière classique 5a.

Dans les cas lorsque le lubrifiant d'organo-polysiloxane selon la formule (I) est ajouté dans la couche magnétique comme représenté à la figure lA, il est préférable que la quantité de composés d'organo-polysiloxane soit comprise entre 0,1 et environ 7 parties pondérales pour 100 parties pondérales de particules susceptibles d'être aimantées. Le revêtement arrière 5 tel que représenté à la figure lD contient de préférence un lubrifiant suivant une quantité comprise entre environ 0,5 et 5 parties pondérales. Dans les modes de réalisation, lorsque le composé d'organo-polysiloxane selon la formule (I) est utilisé comme revêtement supérieur ou comme revêtement arrière, les quantités de lubrifiant d'organo-polysiloxane sont de préférence comprises entre environ 1 et 1.000 mg/m^2. Il est en outre à remarquer que les lubrifiants d'organo-polysiloxane selon la formule (I) peuvent s'utiliser seuls ou en mélange ou encore avec un lubrifiant de type classique.

La poudre magnétique ou les particules susceptibles d'être aimantées destinées à être combinées au composé d'organo-polysiloxane de la formule (I) pour former une couche magnétique dans le support d'enregistrement magnétique selon la présente invention peut être formée de n'importe quel matériau magnétique ou susceptible d'être aimanté tel que de l'hématite gamma (γ -Fe_2O_3), de la magnétite (Fe_3O_4), des oxydes de fer correspondant à des composés d'oxydation, de composés non stoechiométriques d'hématite gamma et de magnétite, d'hématite gamma ou de magnétite dopés par des atomes non ferreux tels que du cobalt, du dioxyde de chrome (CrO_2), du ferrite de baryum, des

alliages magnétiques ou susceptibles d'être aimantés tels qu'un alliage fer-cobalt (Fe-Co), un alliage fer-nickel (Fe-Ni), un alliage fer-cobalt-nickel (Fe-Co-Ni), un alliage fer-cobalt-bore (Fe-Co-B), un alliage fer-cobalt-chrome-bore (Fe-Co-Cr-B), un alliage manganèse-bismuth (Mn-Bi), un alliage manganèse-aluminium (Mn-Al), ou un alliage fer-cobalt-vanadium (Fe-Co-V), un nitrure de fer, des mélanges des composés ci-dessus ou d'autres matériaux magnétiques ou susceptibles d'être aimantés.

Le liant utilisé pour le support d'enregistrement magnétique selon l'invention peut être n'importe quel liant à base de résine utilisé à cet effet. Les liants à base de résine englobent par exemple : les copolymères de chlorure de vinyl-acétate de vinyl, les copolymères de chlorure de vinyl-acétate de vinyl-alcool vinylique, les copolymères de chlorure de vinyl-acétate de vinyl-acide maléïque, les copolymères de chlorure de vinyl-chlorure de vinylidène, les copolymères de chlorure de vinyl-acrylonitrile, les copolymères ester d'acide acrylique-acrylonitrile, les copolymères ester d'acide acrylique-chlorure de vinylidène, les copolymères ester d'acide méthacrylique-chlorure de vinylidène, les copolymères ester d'acide méthacrylique-styrène, les résines thermoplastiques de polyuréthane, les résines phénoxy, le fluorure de polyvinyle, les copolymères chlorure de vinylidène-acrylonitrile, les copolymères butadiène-acrylonitrile, les copolymères acrylonitrile-butadiène-acide acrylique, les copolymères acrylonitrile-butadiène-acide méthacrylique, le polyvinyle butyral, l'acétal polyvinylique, les dérivés de cellulose, les copolymères styrène-butadiène, les résines de polyester, les résines phénoliques, les résines époxy, les résines thermodurcissables de polyuréthane, les résines d'urée, les résines mélamines, les résines alkydes, les résines urée-formaldéhyde, des mélanges

de ces résines ou autres liants à base de résines.

Un matériau de renforcement utilisable dans la couche magnétique du support d'enregistrement magnétique selon l'invention peut être par exemple : oxyde d'aluminium, oxyde de chrome, oxyde de silicium, mélanges de ces oxydes.

Le support d'enregistrement magnétique selon l'invention peut également contenir des agents anti-statiques utilisables dans les supports d'enregistrement magnétiques. Un exemple d'agent anti-statique est du noir de carbone finement divisé. En outre, on peut utiliser des agents de dispersion tels que de la lécithine ou analogue, qui sont ajoutés à la couche magnétique du support d'enregistrement magnétique selon l'invention.

Le solvant organique utilisable avec la poudre magnétique ou les particules susceptibles d'être aimantées et le liant pour préparer une peinture magnétique destinée à être appliquée comme revêtement sur une base non magnétique peuvent être par exemples des alcools tels que le méthanol, l'éhanol, le propanol ou le butanol ; les cétones telles que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, et la cyclohexanone, les esters tels que l'acétate de méthyl, l'acétate d'éthyl, l'acétate de butyl, le lactate d'éthyl, et le diacétate de glycol ; les éthers tels que le monoéthyléther, les éthers glycoliques tels que l'éthylène glocyl monoéthyl éther, l'éthylène glycol diméthyl éther et la dioxane ; des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène et le xylène; des hydrocarbures aliphatiques tels que l'hexane et l'heptane, des mélanges de ces composés ou d'autres solvants organiques appropriés.

Le support d'enregistrement magnétique selon l'invention englobe toutes les formes de supports

comme les bandes d'enregistrement magnétiques formées d'une base constituée par un film souple non magnétique et des disques magnétiques à base non magnétique relativement rigides. Les bases de films non magnétiques souples peuvent comporter par exemple des polyesters tels que le polyéthylène téréphthalate ; les polyoléfines telles que le polypropylène ; les dérivés de cellulose tels que la diacétate de cellulose et la triacétate de cellulose ; les polycarbonates ; le chlorure de polyvinyle ; les polyimides ; les métaux tels que l'aluminium et le cuivre ; les papiers ou tous autres matériaux appropriés ; les bases non magnétiques rigides peuvent être constituées par exemple de céramique ou de métal tel qu'une plaque d'aluminium.

Dans les modes de réalisation pour lesquels le composé d'organo-polysiloxane de la formule (I) est utilisé comme revêtement arrière du support d'enregistrement magnétique selon l'invention, ce revêtement arrière peut comporter par exemple du carbone tel que du carbone de four, du carbone de canal, du carbone d'acétylène, du carbone thermique et du carbone de lampe ; des pigments minéraux tels que gamma-FeOOH, alpha-Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2, ZnO, SiO, $SiO_2 \cdot 2H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, Al_2O_3 et Sb_2O_3.

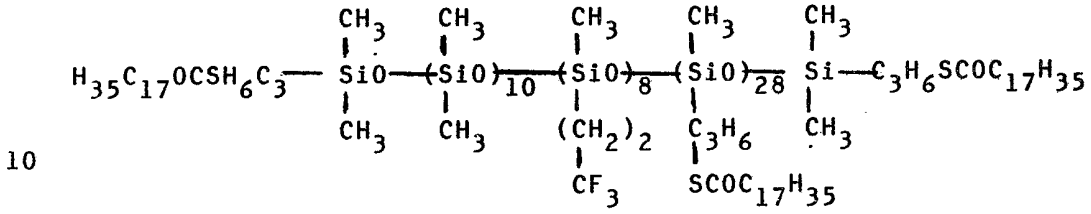
Lorsque le composé d'organo-polysiloxane de la formule (I) est utilisé comme revêtement supérieur à la surface de la couche magnétique ou comme revêtement arrière ou encore comme couche de revêtement appliquée à la surface de la base non magnétique, on peut ajouter ou mélanger un ou des lubrifiants d'organo-polysiloxane avec un ou plusieurs liants dans un ou plusieurs des solvants organiques ci-dessus.

Les composés d'organo-polysiloxane suivants et qui sont utilisés dans des exemples de travail

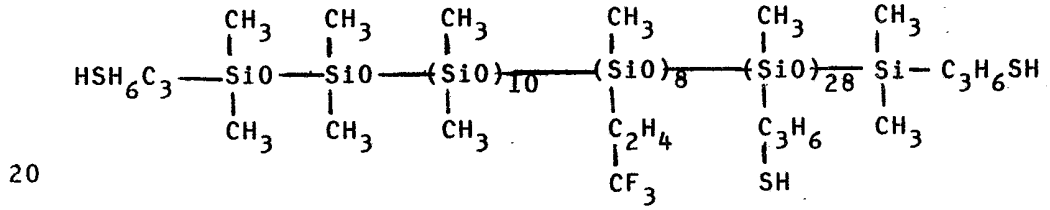
pour la mise en oeuvre pratique de l'invention ont été préparés comme suit :

Préparation d'un composé d'organo-polysiloxane I :

On prépare un composé d'organo-polysiloxane ayant la formule suivante :



On fait un mélange de 200 grammes d'un organo-polysiloxane correspondant à la formule suivante :



On place 107 grammes de triéthylamine et 800 grammes de toluène dans un flacon à quatre cols muni d'un condenseur à reflux, d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un tunnel de chute ; on chauffe à 30-40°C. A ce mélange maintenu à cette température, on ajoute goutte à goutte 303 grammes de chlorure d'acide stéarique en agitant pendant une heure.

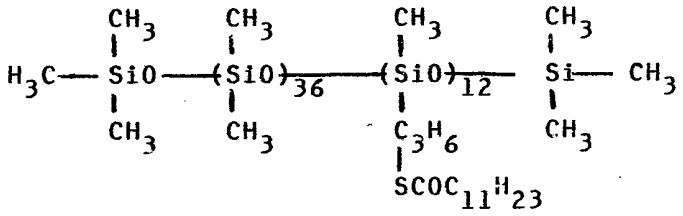
Après l'addition goutte à goutte de chlorure d'acide stéarique, on a laissé reposer la solution à 60°C pendant 2 heures. Le produit de la réaction a été lavé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique aqueuse à 5 %, puis dans une solution aqueuse à 5 % de carbonate acide de sodium pour enlever la triéthylamine et l'acide chlorhydrique n'ayant pas réagi.

Puis, on fait sécher la solution de toluène sur du sulfate de sodium anhydre et on élimine le toluène sous pression réduite, ce qui donne 425 grammes d'un produit analogue à de la cire jaune pâle présentant un point de fusion de 44°C ; on a constaté que ce produit avait la structure indiquée ci-dessus en procédant par analyse élémentaire et par mesure de son spectre d'absorption infrarouge (IR) ainsi que de sa résonance magnétique nucléaire (NMR).

Préparation de composés d'organo-polysiloxane II - VIII :

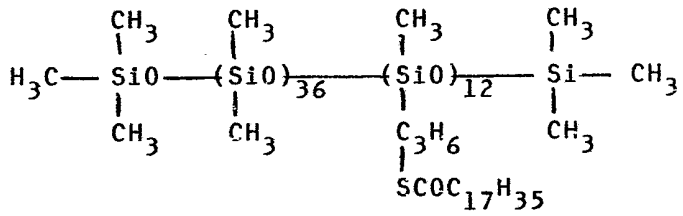
Les mêmes procédés que ceux utilisés pour la préparation du composé d'organo-polysiloxane I ont donné les composés d'organo-polysiloxane II - VIII :

Composé II :



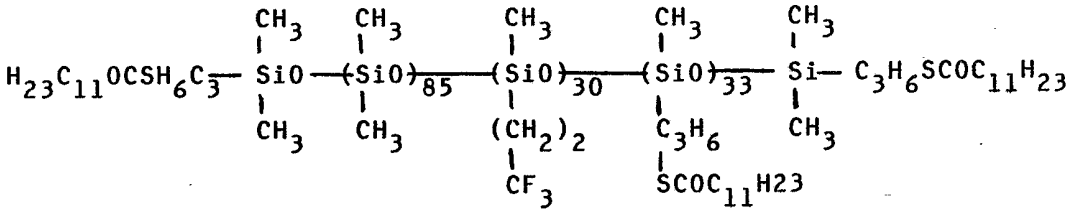
Indice de réfraction (à 25°C) = 1,4520
Viscosité (à 25°C) = 533 cSt.

Composé III :



Point de fusion = 47°C

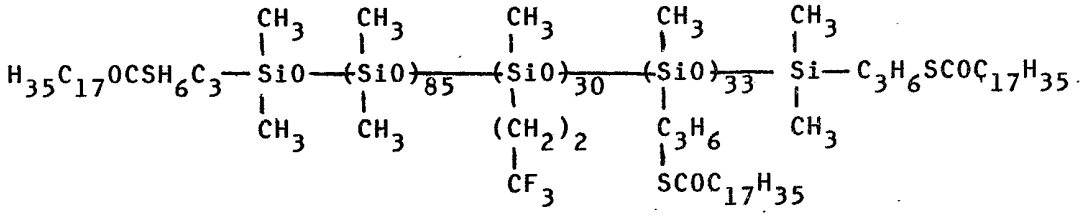
Composé IV :



Indice de réfraction (à 25°C) = 1,4405

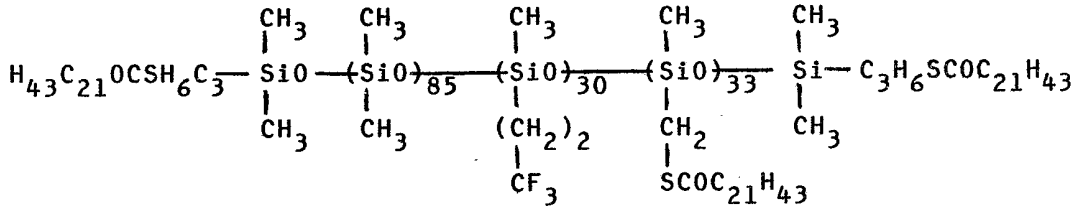
Viscosité (à 25°C) = 8336 cSt

Composé V :



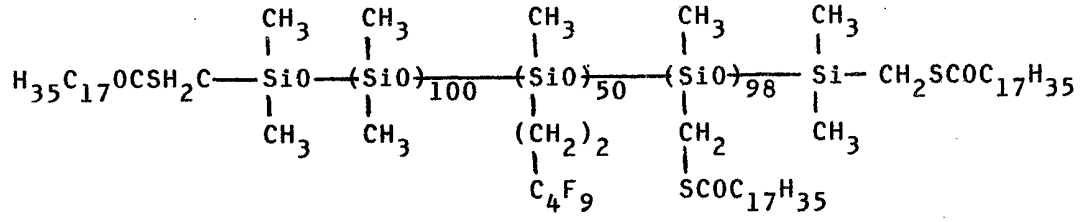
Point de fusion = 42°C

Composé VI :



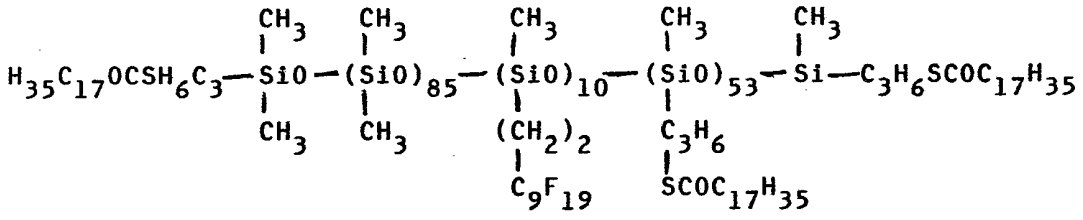
Point de fusion = 53°C

Composé VII :



Point de fusion = 49°C.

Composé VIII :



Point de fusion = 43°C.

On a utilisé une composition formant une peinture magnétique pour tous les exemples de travail pour l'examen du support d'enregistrement magnétique selon l'invention et présentant la composition suivante :

Composants	Parties pondérales
Gamma-Fe_2O_3	100
Copolymère chlorure de vinyl-acétate de vinyl (marque "VAGH", fabriquée par Union Carbide Corp.)	18
Résine de polyuréthane (marque "Estan 5702" fabriquée par B. F. Goodrich Co.)	12
Carbone (agent anti-statique)	0,5
Lécithine (agent de dispersion)	1,0
Solvants	
Cétone de méthyléthyl	150
Cétone de méthylisobutyl	150

EXEMPLE 1 :

A la composition de peinture magnétique décrite ci-dessus, on a ajouté 2,2 parties pondérales du composant I pour 100 parties pondérales de Gamma-Fe_2O_3 et le mélange a été traité dans un broyeur à billes pendant 24 heures. Après le filtrage, on ajoute 3 parties pondérales d'isocyanate et on agite le mélange pendant 30 minutes. Le mélange obtenu a été appliqué comme revêtement sur une base constituée par un film de polyéthylène téréphthalate d'une épaisseur de 12 microns

de façon à donner un film sec d'une épaisseur de 5 microns. Le film était orienté et enroulé sur lui-même après séchage. Le film enroulé a subi un traitement de surface, puis coupé sur une largeur de 12 mm.

La bande ainsi préparée a été mesurée pour déterminer ses caractéristiques "à l'arrêt" et le coefficient de frottement dynamique. Les résultats sont consignés dans le tableau I donné dans la suite de la description.

On a également mesuré les variations de la caractéristique "d'arrêt" ou de position immobile, de la bande en fonction du temps, sous une atmosphère à une température de 45°C et une humidité relative de 80 %. Les résultats sont donnés à la figure 2.

A titre de comparaison, on a mesuré une bande obtenue dans l'exemple de comparaison 3 comme décrit ci-après, pour déterminer les variations des caractéristiques à l'arrêt en fonction du temps en procédant de la même manière. Ces résultats sont consignés à la figure 2.

Selon la figure 2, la bande de l'exemple 1 présente une variation très réduite en fonction du temps de la caractéristique à l'arrêt.

EXEMPLES 2 - 5

On répète les procédés de l'exemple 1 sauf que le composé I a été remplacé par 2,0 parties pondérales chacune par 100 parties pondérales d'oxyde de fer gamma-Fe_2O_3, du composé V (exemple 2), du composé VI (exemple 3), du composé VII (exemple 4) et du composé VIII (exemple 5).

Les résultats des caractéristiques à l'arrêt et de coefficient de frottement dynamique sont donnés dans le tableau I ci-après.

EXEMPLE 6

On a répété les procédés de l'exemple 1

sauf que la quantité de composés I à utiliser avec la composition de peinture magnétique précédente a été modifiée. Les bandes résultantes ont été vérifiées quant à leur caractéristique à l'arrêt et à leur coeffiecient dynamique. Les résultats sont donnés à la figure 3. Il ressort de la figure 3 que les quantités préférentielles de composé I et ainsi de composé d'organo-polysiloxane de la formule (I) sont comprises dans une plage de 0,25 à environ 7 parties en poids.

Lorsque la quantité de composé (I) ajoutée est inférieure à 0,25 partie pondérale, la caractéristique à l'arrêt devient plus réduite et le coefficient de frottement dynamique augmente ; par contre lorsque la quantité est supérieure à 7 parties en poids, la quantité de lubrifiant qui reste à la surface de la bande augmente et induit un phénomène dit de collage, qui se traduit par un coefficient de frottement dynamique trop élevé pour être utilisable en pratique.

EXEMPLES DE COMPARAISON 1 - 2

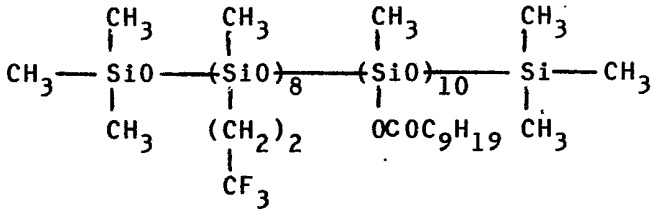
On a utilisé des lubrifiants classiques avec la composition de peinture magnétique ci-dessus pour des comparaisons à la place des lubrifiants d'organo-polysiloxane de l'exemple 1 ci-dessus. Selon l'exemple de comparaison 1, on a utilisé de l'huile de diméthylsilicone (marque "KF 96" fabriqué par Shin-Etsu Chemical Co.,) et dans l'exemple de comparaison 2, on a utilisé de l'huile de méthylphénylsilicone (marque "KF 54" fabriqué par Shin-Etsu Chemical Co) comme lubrifiants.

Les résultats des caractéristiques sont donnés dans le tableau I ci-après à des fins de comparaison.

EXEMPLE DE COMPARAISON 3

On a préparé la bande en répétant les procédés de l'exemple 1 à l 'exception qu'à la place du

composé I, on a utilisé un lubrifiant d'organo-polysiloxane correspondant à la formule suivante :



Les résultats des caractéristiques sont consignés dans le tableau 1 ci-après.

TABLEAU I

Bandes	Caractéristique[1] à l'arrêt (min.)	Coefficient de frottement dynamique (μd)[2]
Exemple 1	plus de 60	0,180
Exemple 2	- idem -	0,180
Exemple 3	- idem -	0,200
Exemple 4	- idem -	0,183
Exemple 5	- idem -	0,190
Exemple de comparaison 1	inférieure à 5	0,400
Exemple de comparaison 2	- idem -	0,443
Exemple de comparaison 3	- idem -	0,200

1) L'expression "caractéristique à l'arrêt" utilisée dans la description concerne le temps nécessaire pour réduire de moitié le signal de sortie de reproduction par rapport au signal de sortie de reproduction original en mode avec arrêt sur image, lorsqu'un cylindre rotatif supérieur avec une tête magné-

tique tourne pendant que la bande ne défile pas.

2) Le coefficient de frottement dynamique (μd) est mesuré comme suit : on fait toucher une bande d'une largeur de 6 mm (1/4 de pouce) avec la périphérie d'un cylindre de laiton sur environ un quart de la surface périphérique de ce cylindre. Une extrémité de la bande est fixée horizontalement à un support et un poids de 100 grammes est attaché à l'autre extrémité libre de la bande pour exercer une certaine traction sur la partie latente de la bande. Puis, on fait tourner le cylindre de façon réglée à une vitesse telle que la vitesse périphérique du cylindre soit de 0,75 mm par seconde par rapport à la bande. Des jauges de contraintes sont prévues sur la bande entre le poids et le cylindre et entre le cylindre et le support, de façon à mesurer les tensions respectives t_1 et t_2. Le coefficient de frottement dynamique (μd) se calcule selon la formule suivante :

$$\mu d = \frac{2}{\pi} \log_e \frac{t_2}{t_1}$$

EXEMPLES 7 - 9

On réalise une couche magnétique à la surface d'une couche de polyéthylène téréphthalate en suivant les opérations de l'exemple 1 sauf que l'on a utilisé 1,5 partie pondérale de squalane ($C_{30}H_{62}$) à la place du lubrifiant.

A la surface de la couche magnétique prévue sur la couche non magnétique, on a appliqué comme revêtement une solution à 1 % d'alcool isopropylique, de chacun des composés II, III et IV, comme revêtement de surface comme représenté à la figure 1B suivant une quantité de 43 mg/m^2.

EXEMPLES DE COMPARAISON 4 - 6

Les opérations de l'exemple 7 ont été

reproduites à l'exception qu'à la place des lubrifiants d'organo-polysiloxane de la formule (I), on a utilisé les lubrifiants classiques de l'exemple de comparaison 1 et de l'exemple de comparaison 2 et le composé d'organo-polysiloxane de l'exemple de comparaison 3 pour respectivement les exemples de comparaison 4 - 6.

Les bandes des exemples 7 à 9 et des exemples de comparaison 4 à 6 ont été mesurées pour la caractéristique à l'arrêt et le coefficient de frottement dynamique. Les résultats des essais sont donnés dans le tableau II ci-après :

TABLEAU II

Bandes	Caractéristique à l'arrêt (min.)	Coefficient de frottement dynamique (μd)
Exemple 7	plus de 60	0,220
Exemple 8	- idem -	0,190
Exemple 9	- idem -	0,200
Exemple de comparaison 4	inférieure à 10	0,386
Exemple de comparaison 5	- idem -	0,410
Exemple de comparaison 6	- idem -	0,187

EXEMPLES 10 - 11

Comme représenté à la figure 1C, on revêt une base de polyéthylène téréphthalate (1) avec une solution de 0,1 % dans du "Fréon" respectivement du composé 3 (exemple 10) et du composé 5 (exemple 11) jusqu'à une quantité de 2,1 mg/m^2 comme revêtement (4) à la surface opposée à celle de la couche magnétique.

Les surfaces munies du revêtement 4 des bandes ont été vérifiées quant à leur coefficient de

frottement dynamique μd respectivement pour le premier défilement et le dixième défilement. Les résultats sont consignés dans le tableau III.

EXEMPLE DE COMPARAISON 7

On utilise une bande de l'exemple 10 sans aucun revêtement contenant un lubrifiant d'organo-polysiloxane selon la présente invention que l'on a préparé ; on a vérifié la surface sans revêtement pour déterminer son coefficient de frottement dynamique μd. Le résultat est représenté dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

Bandes	Coefficient de frottement dynamique μd	
	Premier défilement	Dixième défilement
Exemple 10	0,150	0,178
Exemple 11	0,155	0,180
Exemple de comparaison 7	0,254	0,319

EXEMPLE 12

On prépare une composition de peinture ayant des composés suivants comme revêtement arrière destiné à être appliqué sur la surface opposée de celle qui reçoit la couche magnétique :

Composés	Parties pondérales
Carbone	100
Résine de polyuréthane (marque "Estan 5702")	50
Résine d'époxy (marque "Epiclon 351", fabriquée par Dainippon Ink & Chemical Co.,)	50
Méthyléthylcétone	400
Toluène	400
"Desmodur L" (marque de Bayer A.G)	20

La composition de peinture a été mélangée à 4 parties pondérales du composé 7 et appliquée comme revêtement sur la face opposée d'une base munie d'une couche magnétique de façon à donner un film sec d'une épaisseur de 3 microns comme revêtement arrière représenté à la figure 1D.

Les coefficients de frottement dynamiques du côté du revêtement arrière ont été mesurés comme suit :

μd (pour le premier défilement) = 0,170

μd (pour le dixième défilement) = 0,175.

EXEMPLE DE COMPARAISON 8

On applique une composition de peinture ayant les mêmes composés qu'à l'exemple 12 comme revêtement arrière sur la côté opposé d'une base munie d'une couche magnétique de façon à donner un film sec d'une épaisseur de 3 microns comme revêtement arrière.

Le coefficient de frottement dynamique du côté du revêtement arrière était le suivant :

μd (pour le premier défilement) = 0,225

μd (pour le dixième défilement) = 0,250

EXEMPLE 13

On a réalisé un composé de revêtement 7 comme revêtement arrière de la même composition de peinture qu'à l'exemple de comparaison 7 suivant une quantité égale à 43 mg/m^2 comme représenté à la figure 1E. Les coefficients de frottement dynamiques du côté du revêtement arrière de la bande étaient les suivants :

μd (pour le premier défilement) = 0,165

μd (pour le dixième défilement) = 0,170.

EXEMPLES 14 - 15

Dans un dispositif de métallisation à

vide maintenu à une pression de 10^{-5} - 10^{-6} Torr, on a déposé du cobalt de façon oblique sur une base de polyéthylène téréphthalate d'une épaisseur de 12 microns suivant un angle d'incidence de 65° sur une épaisseur d'environ 1000 Å par chauffage à haute fréquence. La bande magnétique résultante présentait les caractéristiques magnétiques suivantes :

Hc (force coercitive) = 900 Oe,

Rs (rapport rectangulaire) = 90 %

Bm (densité de flux magnétique saturée) = 10000 Gauss.

A la surface de la couche magnétique mince de la bande métallisée, on a formé comme revêtement de surface un revêtement de chacun des composés 1 (Exemple 14) et 5 (exemple 15).

Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

Bandes	Caractéristique à l'arret (min.)	Coefficient de frottement dynamique (μd)
Exemple 14	plus de 30	0,180
Exemple 15	- idem -	0,200
Exemple de comparaison 8 *	—	0,650
Exemple de comparaison 9 **	moins de 2	0,550
Exemple de comparaison 10 **	- idem -	0,560

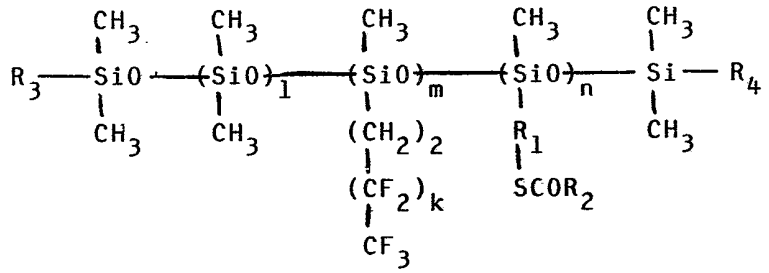
* Dans l'exemple de comparaison 8 : la bande métallisée sans revêtement de surface a été mesurée pour

déterminer le coefficient de frottement dynamique.

** Dans les exemples de comparaison 9 et 10 : on a mesuré le coefficient de frottement dynamique et la caractéristique à l'arrêt pour des bandes métalliques ayant un revêtement de surface de chacun des composés utilisés dans les exemples de comparaison 1 et 2.

REVENDICATIONS

1°) Support d'enregistrement magnétique formé d'une base non magnétique et d'une couche magnétique, support caractérisé en ce que la base non magnétique est munie d'une couche contenant au moins un composé d'organo-polysiloxane correspondant à la formule (I) suivante :



(I)

(formule dans laquelle R_1 est un résidu d'hydrocarbure divalent ayant entre 1 et 5 atomes de carbone, R_2 est un résidu d'hydrocarbure monovalent ayant entre 7 et 21 atomes de carbone ; R_3 et R_4 peuvent être identiques ou différents et correspondent aux radicaux $-CH_3$, $-(CH_2)_2(CF_2)_kCF_3$ ou $-R_1SCOR_2$; k est un nombre entier ou nul compris entre 0 et 12 ; chacune des lettres l, m, n est indépendante de 0 ou un nombre entier allant de 1 à 200 et la somme l + m + n va jusqu'à 300, à condition qu'au moins l'un des radicaux R_3 et R_4 correspond au groupe $-R_1SCOR_2$, chacune des lettres l, m, n pouvant être égale à 0 et en ce qu'au moins l'un des radicaux R_3 et R_4 est un groupe autre que le groupe $-R_1SCOR_2$, chacune des lettres l et m pouvant être égale à 0 mais n étant un nombre entier allant de 1 à 200).

2°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est contenu dans la couche magnétique.

3°) Support d'enregistrement magnétique

selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est contenu dans une couche prévue sur la surface de la couche magnétique.

4°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est contenu dans une couche prévue sur la surface opposée de la surface de la base non magnétique qui porte la couche magnétique.

5°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est contenu dans un revêtement arrière prévu sur la surface opposée de la surface de la base non magnétique sur laquelle est formée la couche magnétique.

6°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est contenu dans une couche prévue à la surface du revêtement arrière.

7°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est un composé dans lequel le groupe $-R_1SCOR_2$ est égal à $-C_3H_6SCOC_{17}H_{35}$, R_3 et R_4 étant égaux à $-C_3H_6SCOC_{17}H_{35}$, $\underline{k}$ étant égal à 0, $\underline{l}$ à 10, $\underline{m}$ à 8 et $\underline{n}$ à 28.

8°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est un composé dans lequel le groupe $-R_1SCOR_2$ est égal à $-C_3H_6SCOC_{11}H_{23}$, R_3 et R_4 sont égaux à $-CH_3$, $\underline{k}$ est égal à 0, $\underline{l}$ est égal à 36, $\underline{m}$ est égal à 0 et $\underline{n}$ égal à 12.

9°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est tel que le groupe $-R_1SCOR_2$ est égal à $-C_3H_6SCOC_{17}H_{35}$, R_3 et R_4 sont égaux à CH_3, $\underline{k}$ est égal à 0, $\underline{l}$ est égal à 36, $\underline{m}$ est égal à 0,

et n est égal à 12.

10°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est un composé dans lequel le groupe $-R_1SCOR_2$ est égal à $-C_3H_6SCOC_{11}H_{23}$, R_3 et R_4 sont égaux à $-C_3H_6SCOC_{11}H_{23}$, k est égal à 0, l est égal à 85, m est égal à 30 et n est égal à 33.

11°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est un composé dans lequel le groupe $-R_1SCOR_2$ est égal à $-C_3H_6SCOC_{17}H_{35}$, R_3 et R_4 sont égaux à $-C_3H_6SCOC_{17}H_{35}$, k est égal à 0, l est égal à 85, m est égal à 30 et n est égal 33.

12°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est un composé dans lequel le groupe $-R_1SCOR_2$ est égal à $-C_3H_6SCOC_{21}H_{43}$, R_3 et R_4 sont égaux à $-C_3H_6SCOC_{21}H_{43}$, k est égal à 0, l est égal à 85, m est égal à 30 et n est égal à 33.

13°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est un composé dans lequel le groupe $-R_1SCOR_2$ est égal à $-CH_2SCOC_{17}H_{35}$, R_3 et R_4 sont égaux à $-CH_2SCOC_{17}H_{35}$, k est égal à 3, l est égal à 100, m est égal à 50 et n est égal à 98.

14°) Support d'enregistrement magnétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'organo-polysiloxane est un composé dans lequel le groupe $-R_1SCOR_2$ est égal à $-C_3h_6SCOC_{17}H_{35}$, R_3 et R_4 sont égaux à $-C_3H_6SCOC_{17}H_{35}$, k est égal à 8, l est égal à 85, m est égal à 10 et n est égal à 53.

FIG. 1A

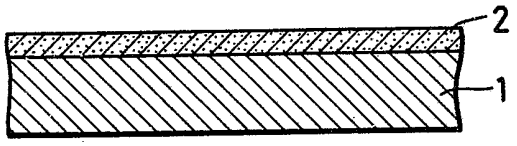


FIG. 1B

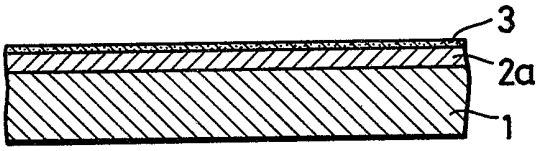


FIG. 1C

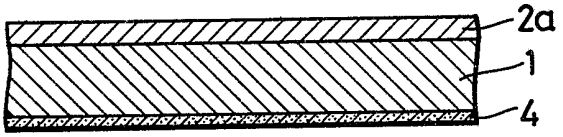


FIG. 1D

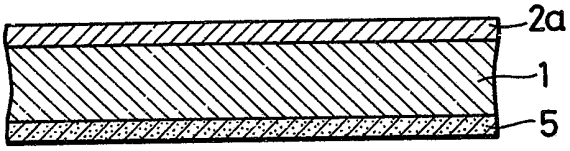


FIG. 1E

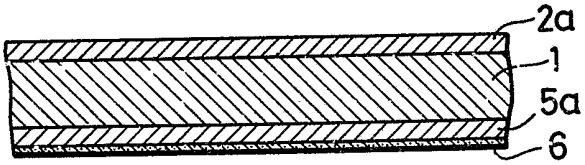


FIG. 2

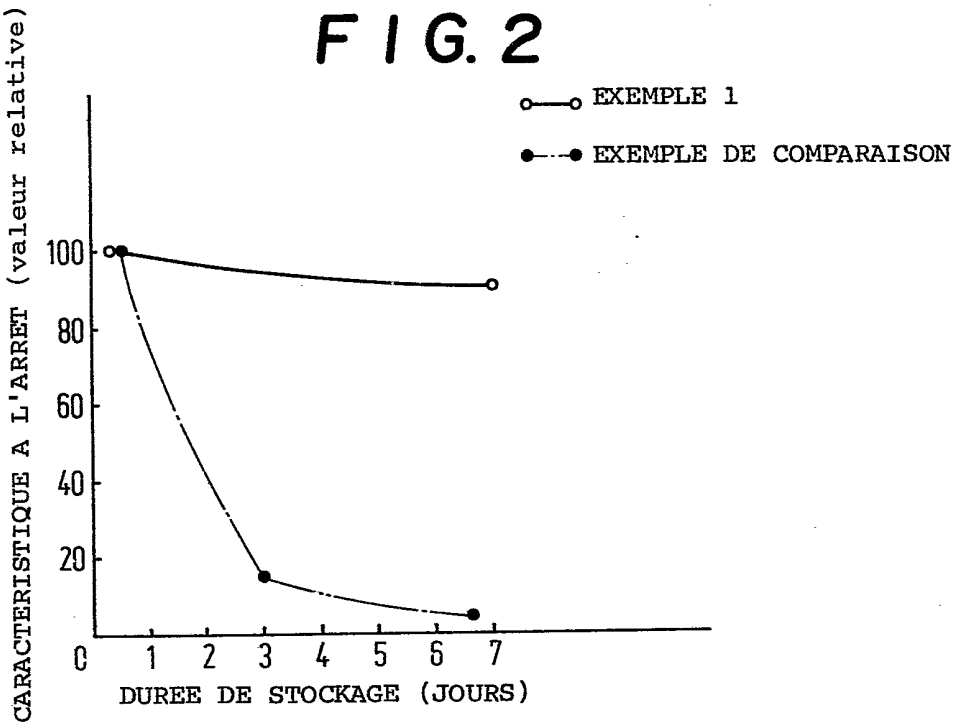
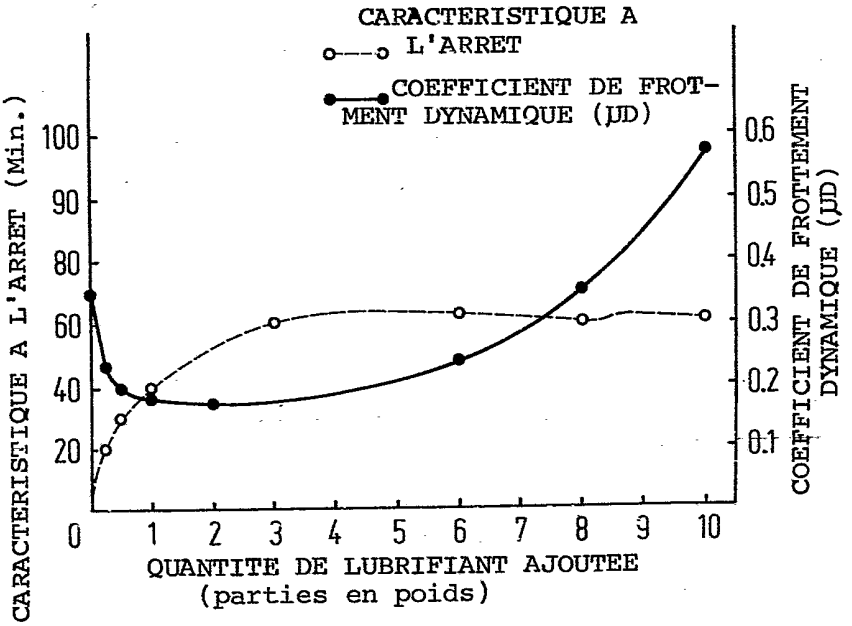

EXEMPLE 1
EXEMPLE DE COMPARAISON
CARACTERISTIQUE A L'ARRET (valeur relative)
100
80
60
40
20
0
1 2 3 4 5 6 7
DUREE DE STOCKAGE (JOURS)

FIG. 3


CARACTERISTIQUE A L'ARRET
COEFFICIENT DE FROTTEMENT DYNAMIQUE (μD)
CARACTERISTIQUE A L'ARRET (Min.)
100
90
80
60
40
20
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
QUANTITE DE LUBRIFIANT AJOUTEE
(parties en poids)
COEFFICIENT DE FROTTEMENT DYNAMIQUE (μD)
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1