

r1



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 881.847

Classif. Internat. : C01G | H01F

Mis en lecture le : 21-08-1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 21 février 1978 à 15 h. 40

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* la Sté dite : N.V. PHILIPS' GLOEILAMPEN-FABRIEKEN,
Emmasingel 29, Eindhoven, (Pays-Bas),

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Procédé pour la préparation d'un pigment
magnétique de particules de γ -FE2O3

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Pays-Bas le 23 février 1979, n° 7901437

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 21 août 1978

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

001047

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN

p o u r

Procédé pour la préparation d'un pigment magnétique de
particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Demande de brevet déposée aux Pays-Bas n° 7901437
du 23 février 1979 en sa faveur.

L'invention concerne un procédé pour la préparation d'un pigment magnétique de particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, qui peuvent être dopées de métaux, selon lequel les particules sont séparées d'une dispersion aqueuse, lavée à l'eau et séchées.

Par "particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ", il y a lieu d'entendre, dans la suite du présent mémoire, également des particules

MdC.4F

PHN 9363 BE

de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopées à l'aide de métaux, tels que Co, Ni, Zn, Sn et Ti.

Le susdit procédé est fréquemment utilisé pour la fabrication de pigments magnétiques et est décrit, entre autres, dans l'Offenlegungsschrift allemand n° 2.054.254.

Les pigments ainsi obtenus disponibles dans le commerce sont utilisés dans les éléments d'enregistrement magnétiques, notamment les bandes magnétiques.

Un élément d'enregistrement magnétique comporte un porteur, sous forme d'une bande ou d'un disque, le plus souvent en matière synthétique, tel que le polyester ou le chlorure polyvinylique, sur lequel est appliqué un revêtement magnétique contenant un liant dans lequel est finement dispersé le pigment magnétique au moyen d'un dispersant. Le liant est une substance polymère, comme le chlorure polyvinylique, l'acétate polyvinylique, le polyester, le polyesteramide, le polyacrylate, le polyuréthane ou des copolymères d'au moins deux monomères choisis, par exemple, parmi le chlorure vinylique, l'acétate vinylique, l'acrylonitrile, l'alcool vinylique, le butyral vinylique et le chlorure de vinylidène.

Des dispersants appropriés sont, entre autres, la lécithine, les mono- ou diesters d'acide phosphorique et les alcools, au besoin éthoxylés, ou des acides alkylarylsulfoniques.

Le revêtement magnétique peut contenir d'autres substances auxiliaires, telles que des agents antistatiques, par exemple du noir de carbone et des lubrifiants, par exemple des acides gras, des dérivés d'acides gras, de l'huile de silicone, de la vaseline, de la paraffine ou du graphite.

Un élément d'enregistrement est réalisé, entre

autres, par mélange intime des ingrédients pour le revêtement magnétique, ensemble avec un solvant organique, pendant plusieurs heures, suivi d'un broyage dans un broyeur à boulets, après quoi la dispersion ainsi obtenue est appliquée sous forme d'une couche uniforme sur le support, après séparation, par tamisage, des plus grosses particules. A titre d'exemples de solvants organiques utilisables, on peut mentionner les esters, comme l'acétate éthylique, les éthers, comme le tétrahydrofurane, les cétones, comme la méthyléthylcétone et la méthylisobutylcétone ou les hydrocarbures chlorés, comme le 1-2-dichloroéthane.

Des éléments d'enregistrement magnétiques, tels que des bandes magnétiques, contenant les pigments usuels de particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ réalisées à l'aide du dit procédé, présentent à la longue, une détérioration de leurs propriétés magnéto-acoustiques, surtout dans le cas d'emmagasinement ou d'utilisation dans des conditions humides. L'intensité et la précision d'un signal enregistré dans l'élément d'enregistrement, tel qu'un signal son ou image, diminuent à la longue et présentent des variations indésirables.

D'après la Demanderesse, cette détérioration de la qualité doit être due à un dépôt régulier de sels sur la surface du revêtement magnétique, les sels provenant de la surface des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersées dans le revêtement magnétique. Au début, les sels sont liés électrostatiquement à la surface des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dans des conditions humides, de l'eau peut se condenser dans les micropores présents dans le revêtement magnétique et réduit la liaison électrostatique entre les sels et les particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de sorte que les sels se dissolvent dans le condensat et sont transportés, par suite de phénomènes de transport physiques, dans les pores vers la surface

du revêtement magnétique pour se recristalliser par évaporation de l'eau. Il s'agit surtout de sels de métaux plus lourds ou de métaux alcalino-terreux, comme le sulfate de fer, le sulfate de zinc, le sulfate de calcium et le chlorure de calcium.

La formation de sels et la vitesse de cette formation de sels sont, en outre, tributaires de la composition du revêtement magnétique. C'est ainsi que si le revêtement magnétique contient, comme lubrifiant, une huile de silicone, le caractère le plus souvent hydrophile du liant sera masqué, étant donné le caractère apolaire de l'huile, ce qui réduit la condensation dans les pores du revêtement magnétique. Evidemment, la richesse en pores du revêtement magnétique influe sur la formation de sels. C'est ainsi que, étant donné la plus faible porosité, la formation de sels dans le cas d'application d'un liant à base de polyuréthane est nettement inférieure à celle se produisant dans le cas d'application d'un copolymère de chlorure vinylique-acétate vinylique comme liant. Bien qu'un choix approprié du liant et des substances auxiliaires apolaires permette de supprimer et de ralentir la formation de sels dans des conditions humides, le risque d'une formation de sels subsiste surtout à la longue.

Pour le dit procédé mentionné dans le préambule pour la réalisation d'un pigment magnétique, on part d'une dispersion aqueuse de particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Une dispersion peut s'obtenir de façon usuelle à partir de fer élémentaire ou de sels inorganiques de fer, comme le sulfate ferreux ou le chlorure ferreux, et présente un caractère acide ou alcalin suivant le procédé de préparation choisi. Un procédé approprié pour la préparation de la dite dispersion consiste dans le processus dit "Camras".

Une solution sulfurique aqueuse de sulfate ferreux, obtenue par dissolution de fer élémentaire dans de l'acide sulfurique, est rendue alcaline par addition d'une solution de soude caustique, par exemple. Dans la solution, il se forme des germes de cristaux de $\gamma\text{-FeOOH}$ (goethite). La solution de germes est acidifiée par addition d'acide sulfurique et de fer et dans le milieu acide ainsi obtenu, on provoque une croissance de cristaux de goethite sur les germes. La goethite est séparée avec de l'eau et éventuellement séchée à une température élevée. Une réduction à l'aide d'hydrogène à une température d'environ 300 à 400°C permet de transformer la goethite en magnétite (Fe_3O_4), qui est transformée par oxydation dans l'air, à une température d'environ 250°C, en un pigment magnétique $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le pigment présente un caractère acide, dont le pH varie en général entre 2 et 5. Un pigment de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopé à l'aide de métaux s'obtient par addition de sels des métaux requis, comme par exemple, le sulfate de cobalt ou de zinc, au dit fluide de réaction sulfurique ou aux cristaux de goethite.

Un pigment à réaction alcaline de particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peut s'obtenir suivant le dit processus alcalin. A cet effet, tout comme dans le processus Camras, une solution sulfurique de sulfate ferreux est rendue alcaline par addition d'une lessive de soude caustique. Il se forme des germes de goethite. L'alcalinité de la solution de germes est réduite par addition d'acide sulfurique et d'une solution de sulfate ferreux supplémentaire. Le milieu de réaction reste cependant alcalin et dans ce milieu, on provoque une croissance de cristaux de goethite. La goethite à réaction alcaline ainsi obtenue est transformée d'une façon analogue à celle du processus Camras en pigment de

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, qui présente un caractère alcalin, dont le pH a une valeur comprise entre 8 et 9.

Le pigment de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est dispersé dans de l'eau, ensuite séparé de la dispersion aqueuse par filtration ou décantation, lavé et séché à une température d'au maximum 150 à 300°C.

Selon le susdit Offenlegungsschrift allemand n° 2.054.254, le pigment filtré de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est lavé longtemps à l'eau chaude. C'est ainsi qu'il ressort des exemples de réalisation que le lavage est effectué pendant 5 heures avec de l'eau de 90 à 100°C. Un tel lavage est évidemment très coûteux et n'aboutit pas à des résultats optimaux, du fait que le pigment lavé et séché présente une charge trop élevée de sel, lié de façon électrostatique à la surface, de sorte que, lors du traitement du pigment dans des éléments d'enregistrement, il se produit le susdit inconvénient du dépôt de sel.

Un autre inconvénient inhérent au procédé connu est que la séparation des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à partir de la dispersion aqueuse constitue un processus laborieux et compliqué.

La dispersion est une solution en majeure partie colloïdale, qui passe initialement par le filtre pendant la filtration. Lors de la filtration, il se forme régulièrement une "plaquette" de filtration de particules plus grosses, permettant la filtration des particules colloïdales plus petites. Ainsi, il s'agit d'un filtre bouché. La filtration se déroule lentement et on perd beaucoup de matière avant la formation de la plaquette de filtration.

L'addition d'un liant polymère réticulé comme un polyacrylamide permet de provoquer une floculation des particules à séparer, ce qui permet de réaliser un processus

de filtration se déroulant convenablement. Toutefois, on a constaté que l'agent de floculation ne disparaît pas entièrement du pigment, même dans le cas d'un chauffage tel qu'effectué au cours du processus de séchage. Le produit fini contient des restes organiques, comme des restes de carbone provenant de l'agent de floculation. De telles impuretés affectent nettement la qualité des propriétés du pigment magnétique de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

L'invention vise à fournir un procédé du genre mentionné dans le préambule, qui ne présente pas les susdits inconvénients et qui est caractérisé par l'addition, à la dispersion aqueuse, d'un sel d'ammonium soluble dans l'eau qui est issu d'un acide organique faible de bas poids moléculaire et qui se volatilise pendant le processus de séchage, soit comme tel, soit après décomposition. Par "bas poids moléculaire", il y a lieu d'entendre un poids moléculaire d'au maximum 150.

L'addition du sel d'ammonium soluble dans l'eau à la dispersion aqueuse des particules des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se traduit par une floculation facile des particules, qui peuvent être séparées, sans perte, d'une façon simple à partir de la dispersion par filtration ou, au besoin, par exemple par décantation. De plus, les sels présents à la surface des cristaux sont remplacés par le sel d'ammonium, qui est apporté en une quantité relativement élevée et qui se volatilise au cours du séchage, soit comme tel, soit après décomposition. On obtient un pigment de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur qui contient des sels qui ne sont pas ou guère absorbés. C'est ainsi que des essais ont révélé que la teneur en sel du pigment est inférieure à 1% en poids, par exemple, 0,03% en poids.

Si l'on part d'une dispersion à réaction acide de

particules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, on ajoute, selon une forme de réalisation préférée du procédé conforme à l'invention, à la dispersion, outre le sel d'ammonium, également une base soluble dans l'eau.

A cet effet, on peut utiliser des hydroxydes de métaux alcalins, comme NaOH ou KOH. On préfère utiliser NH_3 . La quantité de base ajoutée n'est pas tenue à d'étroites limites. De préférence, on ajoute une quantité telle que le pH de la dispersion sans sel d'ammonium acquiert une valeur comprise entre 6 et 9.

Apparemment, les résultats favorables atteints avec le procédé conforme à l'invention sont liés à la suppression de la Demanderesse que, par suite de l'addition du sel d'ammonium ou du sel d'ammonium de la base à la dispersion aqueuse, les particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s'approchent du point isoélectrique ou l'atteignent. Ainsi, la liaison électrostatique avec les sels présents sur la surface des particules sera fortement réduite, ce qui permet l'échange avec le sel d'ammonium offert. A ce sujet, il y a lieu de noter que dans la dispersion de départ, les particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ présentent une charge électrique nette, notamment une charge positive s'il s'agit d'une dispersion à réaction acide et une charge négative dans le cas d'une dispersion à réaction alcaline. Autour des particules, il se forme des enveloppes fortement liées d'ions et d'ions complémentaires provenant des sels présents, la particule acquérant également un caractère nettement colloïdal. On suppose que la mesure conforme à l'invention permet de rompre cette structure des particules.

Dans une autre forme de réalisation préférée du procédé conforme à l'invention, on ajoute à l'eau de lavage simultanément un sel d'ammonium, comme mentionné dans la

revendication 1.

Grâce à cette disposition, les autres sels subsistant éventuellement à la surface des particules sont remplacés par le sel d'ammonium. On suppose que, surtout au cours du lavage, les particules se trouvent près du point isoélectrique, ce qui permet un échange efficace d'autres sels résiduels contre le sel d'ammonium. De plus, il est possible d'utiliser de l'eau normale pour le lavage, ce qui veut dire de l'eau non désionisée à la température ambiante normale.

La quantité de sel d'ammonium utilisée n'est pas tenue à d'étroites limites. De bons résultats s'obtiennent lorsqu'on utilise 1 à 2 g de sel d'ammonium par 100 g de pigment.

A titre d'exemple de sels d'ammonium utilisables, on peut mentionner l'acétate de triméthyl-ammonium et l'acétate de triéthanol-ammonium.

Un sel d'ammonium très approprié est un sel d'ammonium dérivé d'un acide faible, ce qui s'applique notamment à l'acétate d'ammonium, à l'oxalate d'ammonium, au carbonate d'ammonium ou à leurs mélanges. Surtout, l'utilisation de l'acétate d'ammonium aboutit à de bons résultats.

L'invention concerne également un élément d'enregistrement magnétique comportant un porteur sur lequel est appliqué un revêtement magnétique contenant un liant dans lequel est finement divisé, à l'aide d'un agent de dispersion, un pigment constitué par des particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, qui peuvent être dopées de métaux, qui est caractérisé en ce que les particules ne contiennent pas ou guère de sels liés électrostatiquement à la surface des particules, ces dernières étant obtenues par exécution du procédé décrit ci-dessus.

La réalisation de l'élément d'enregistrement conforme à l'invention peut s'effectuer d'une façon indiquée au début du préambule de la description. Des liants, des dispersants et des substances auxiliaires éventuelles convenant au but visé sont mentionnés aux premières pages du préambule de la description et l'on peut ajouter que la quantité de pigment dans le revêtement magnétique de l'élément d'enregistrement est d'environ 60 à 80% en poids, rapportée au poids total du revêtement magnétique. La quantité de dispersant est d'environ 0,5 à 6% en poids, rapportée à la quantité de pigment. Des substances auxiliaires, telles que du lubrifiant, sont utilisées dans des quantités d'environ 0,1 à 10% en poids, rapportées à la quantité de liant.

L'élément d'enregistrement conforme à l'invention offre l'avantage d'un très bon comportement d'endurance dans des conditions humides, ce qui s'applique également lors de l'utilisation de liants fortement hydrophiles et notamment d'un liant de copolymère de chlorure vinylique-acétate vinylique, cas dans lequel la condensation est assez intense, ainsi que lors de l'utilisation d'une teneur assez élevée d'environ 70 à 80% en poids de pigment, cas dans lequel la porosité du revêtement magnétique est assez élevée.

L'invention sera expliquée ci-après en détail à l'aide des exemples de réalisation suivants.

EXEMPLES DE REALISATION

1. On ajoute, tout en agitant, 5 g d'acétate d'ammonium à 1 litre d'une dispersion aqueuse contenant 250 g d'un pigment de particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préparé suivant le processus alcalin, le pH présentant une valeur de 8,0. Le degré d'acidité s'élève à une valeur de 6,9. La dispersion est agitée ensuite pendant une demi-heure au cours de laquelle

le pigment floccule pratiquement immédiatement. Le pigment est filtré sans perte de matière à l'aide d'un filtre de 10 μ m et lavé sur le filtre avec deux fois 1 litre d'eau désionisée d'une dureté de 7. L'eau de lavage est additionnée de 29 g d'acétate d'ammonium par litre. La température de l'eau de lavage est de 20°C. Après le processus de lavage, le pigment est enlevé du filtre et séché à l'air à une température de 140°C.

Suivant le procédé habituel, on prépare un pigment de comparaison de particules de γ -Fe₂O₃ par filtration de 1 litre de la dite dispersion aqueuse à pH = 8 avec 250 g de pigment à l'aide d'un filtre de 10 μ m. La filtration est très difficile et provoque une perte de matière notable. Le pigment est lavé sur le filtre avec deux fois 1 litre d'eau désionisée à 90°C. Le pigment est enlevé du filtre et séché à l'air à 140°C.

Tant le pigment réalisé conformément à l'invention que le pigment de comparaison sont transformés en une bande magnétique de la façon suivante.

Dans un broyeur à perles en verre - les perles présentant un diamètre de 1 mm - on introduit les substances suivantes:

98,5 parties en poids de pigment

3,0 parties en poids d'ester d'acide phosphorique (nom commercial Gaface RM 710)

1,2 partie en poids de Al₂O₃

150 parties en poids d'une solution à 20% d'un copolymère de chlorure vinylique-acétate vinylique dans un mélange de 15 parties en volume de méthyléthylcétone, 35 parties en volume de méthylisobutylcétone et 50 parties en volume de toluène, ainsi que

100 parties en poids d'un mélange de 15 parties en volume de

méthyléthylcétone, 35 parties en volume de méthylisobutylcétone et 50 parties en volume de toluène.

Le mélange d'ingrédients est agité pendant 2 heures et broyé, retiré du broyeur à perles, filtré à l'aide d'un filtre en cellulose-asbeste et appliqué simultanément sur une bande porteuse de polyester. L'ensemble du porteur et du revêtement est séché et calandré, l'épaisseur de couche du revêtement obtenu étant de 6 μ m.

Dans la bande magnétique ainsi réalisée, on enregistre un signal son de 3,1 kHz, qui est ensuite reproduit à une température de 30° et à un degré hygrométrique de 90% à l'aide de l'appareil de reproduction usuel, la bande passant par une tête de reproduction à une vitesse de 4,75 cm/seconde. Le nombre de passages de la bande devant la tête de reproduction est de 2 par heure. Le signal reproduit est enregistré dans un dispositif d'enregistrement.

On constate que la bande contenant le pigment de comparaison présente une perte de signal nettement perceptible après 30 passages de la bande devant la tête de reproduction. La bande magnétique contenant le pigment conforme à l'invention ne présente aucune perte de signal après 100 passages.

2. On fait barboter du NH_3 , tout en agitant, dans 2 litres d'une dispersion aqueuse contenant 400 g d'un pigment de particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préparée suivant le processus Camras et présentant une valeur pH de 3,0, de façon à obtenir une valeur pH de 8. Ensuite, on ajoute à la dispersion 6 g d'acétate d'ammonium, après quoi on agite le tout pendant 1 heure, opération au cours de laquelle le pigment se met à flocculer immédiatement. Le pigment peut être filtré sans perte de matière à l'aide d'un filtre de 10 μ m et est ensuite lavé deux fois avec 3 litres d'eau à 20°C, l'eau

001047

utilisée pour le lavage contenant 1 g d'acétate d'ammonium par litre. Le pigment est enlevé du filtre et séché à l'air à 130°C.

Un pigment de comparaison est préparé par filtration de 2 litres de la susdite dispersion acide à pH de 3,0 à l'aide d'un filtre de 10 μ m. La filtration est difficile, étant donné le caractère colloïdal de la dispersion et la perte de matière est notable. Le pigment est lavé deux fois à l'aide de 3 litres d'eau désionisée à 90°C et séché à l'air à une température de 130°C.

Tant le pigment préparé conformément à l'invention que le pigment de comparaison sont traités de la façon décrite dans l'exemple de réalisation précédent de façon à obtenir une bande magnétique qui est essayée suivant le procédé décrit dans l'exemple de réalisation 1. On constate qu'après 10 passages devant la tête de reproduction, la bande magnétique réalisée avec le pigment de comparaison est détériorée au point que le signal ne peut plus être enregistré dans le dispositif d'enregistrement. La bande magnétique contenant le pigment conforme à l'invention ne présente aucune perte de signal perceptible après 100 passages.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé pour la préparation d'un pigment magnétique de particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, qui peuvent être dopées de métaux, selon lequel les particules sont séparées d'une dispersion aqueuse, lavées à l'eau et séchées, caractérisé par l'addition, à la dispersion aqueuse, d'un sel d'ammonium soluble dans l'eau qui est issu d'un acide organique faible de bas poids moléculaire et qui se volatilise pendant le processus de séchage utilisé, soit comme tel, soit après décomposition..

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse à réaction acide est additionnée non seulement d'un sel d'ammonium soluble dans l'eau, mais également d'une base soluble dans l'eau.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'eau utilisée pour le lavage est additionnée également d'un sel d'ammonium comme mentionné dans la revendication 1.

4.- Procédé selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce qu'on utilise 1 à 2 g de sel d'ammonium par 100 g de pigment.

5.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par l'utilisation d'un sel d'ammonium dérivé d'un acide faible.

6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé par l'utilisation d'acétate d'ammonium, d'oxalate d'ammonium ou de carbonate d'ammonium.

7.- Élément d'enregistrement magnétique comportant un porteur sur lequel est appliqué un revêtement magnétique contenant un liant dans lequel est finement divisé, à l'aide d'un dispersant, un pigment de particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopées à l'aide de métaux, caractérisé en ce que les particules ne