



Patent dodatkowy
do patentu _____

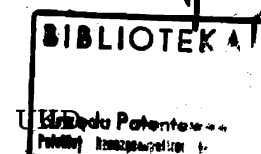
Kl. 21 g, 31/02

Zgłoszono: 17.I.1964 (P 102 189)

Pierwszeństwo: _____

MKP H 01 1/00

Opublikowano: 15.I.1969



Współtwórcy wynalazku: Inż. Antoni Jaroszewski, inż. Jan Wojakowski, mgr Małgorzata Buźniak, inż. Jan Lissowski

Właściciel patentu: Filmowy Ośrodek Doświadczalno-Usługowy Przedsiębiorstwo Państwowe, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania lakieru do wyrobu warstwy czynnej taśmy magnetycznej

1

Warstwa czynna współczesnych taśm magnetycznych składa się, jak wiadomo, ze zdyspergowanych w odpowiednim lepiszczu drobnych cząstek ferromagnetycznych, w większości przypadków związków żelaza, stanowiących właściwy nośnik informacji w magnetycznym zapisie. Warstwa ta nakładana jest na odpowiednie podłoże wyrobione np. z masy papierowej, octanu celulozy lub żywic poliestrowych dla zapewnienia wymaganej wytrzymałości mechanicznej gotowej taśmy. Lepiszczce stosowane jest dla związania cząstek ferromagnetycznych i zapewnienia ich dostatecznej adhezji do podłoża.

Z punktu widzenia jakości zapisu magnetycznego, zawarte w warstwie czynnej cząstki ferromagnetyczne powinny stanowić możliwie doskonałą dyspersję, to jest powinny być możliwie homogenicznie rozproszone w warstwie. Powierzchnia warstwy powinna być możliwie gładka. Występowanie niejednorodności w rozproszeniu pigmentu wewnątrz warstwy i/lub niejednorodności powierzchni o postaci agregatów cząstek ferromagnetycznych lub obcych ciał, w zasadniczy sposób pogarsza użytkowe parametry taśmy magnetycznej jako nośnika informacji. Z tej racji występowanie omówionych defektów powinno być ze wszech miar ograniczone przy wyrobie taśm magnetycznych wysokiej jakości.

Według ogólnie przyjętej technologii warstwę czynną taśm magnetycznych uzyskuje się przez

2

naniesienie na podłoże jedną ze znanych metod, ciekłej zawiesiny cząstek ferromagnetycznych w lepiszczu, po czym zawiesinę tę zestala się drogą odparowania i/lub polimeryzacji. Technologia ta wymaga zatem przygotowania możliwie doskonałej i jednorodnej oraz wolnej od obcych ciał ciekłej zawiesiny cząstek ferromagnetycznych, zwanych dalej pigmentem, w lepiszczu, czyli tak zwanego lakieru magnetycznego.

Znane obecnie metody wyrobu lakieru magnetycznego, a w szczególności metody wytwarzania dyspersji pigmentu, oparte są na wykorzystaniu młynów kulowych jako urządzeń najprostszych i najdoskonalszych z punktu widzenia wielkości granicznego rozdrobnienia. Jednak konwencjonalnie przyjęte metody wykorzystania młynów kulowych, z jednej strony nie pozwalają na osiągnięcie największego granicznego rozdrobnienia, z drugiej zaś wymagają stosowania czasu dyspergowania rzędu 30—90 godz., co stanowi o małej ekonomiczności procesu. Efektem pośrednim jest stosunkowo mała homogeniczność uzyskiwanej zawiesiny, która wymaga następnie kilkustopniowej filtracji.

Wymienione wady dotychczas stosowanych sposobów dyspersji są wynikiem: 1° — między innymi takich konstrukcji bębnow młynów, które nie zapewniają możliwie największej wzajemnej ruchomości kul przy jednoczesnym możliwie całkowitym zabezpieczeniu całego ładunku kul przed

poślizgiem po cylindrycznej powierzchni młyna, co prowadzi do zmniejszenia wydajności procesu, 2° — zwykle zbyt dużego to jest ponad 50% wypełnienia młynów kulami w dążeniu do uzyskania szybszego działania młyna, co prowadzi do zmniejszenia wydajności przez zmniejszenie prędkości ruchu kul, 3° — niewłaściwe dobranego zestawu kul co do ich średnic to jest w szczególności zastosowania zestawów kul o bardzo różnych średnicach np. pozostających w stosunku 1:10, co w przypadku dyspersji tlenku gamma Fe_2O_3 prowadzi do obniżenia wydajności młyna przez zmniejszenie ilości styków między kulami, a nie daje żadnego pozytywnego efektu, 4° — niewłaściwych wymiarów bezwzględnych kul które zwykle stosowano zbyt duże np. o średnicy rzędu 10—40 mm przy kulach stalowych, co prowadziło również do zmniejszenia wydajności i homogeniczności oraz w szczególności do powstawania bardzo drobnych frakcji pigmentu gamma Fe_2O_3 , wskutek silnego działania niszczącego kul o dużej energii kinetycznej, przy czym frakcje te o właściwościach superparamagnetycznych prowadziły do powstawania niekorzystnych zjawisk przy zapisie i odtwarzaniu dźwięku na gotowej taśmie magnetycznej (efekt przekopowania), 5° — niewłaściwej prędkości obrotowej bębnow młynów; prędkość ta jak wynika z przeprowadzonych badań, powinna być indywidualnie dobierana do właściwości reologicznych dyspergowanego materiału a zatem i fazy procesu, w której zachodzi właściwe dyspergowanie, do ilości średnic i materiału stosowanego zestawu kul, wypełnienia bębna materiałem dyspergowanym i samej średnicy bębna; fabrycznie ustalone prędkości młynów związane jedynie ze średnicą bębna nie mogą oczywiście odpowiadać tym warunkom, 6° — niewłaściwym, zwykle zbyt dużym (to jest ponad wypełnienie obszaru między kulami), wypełnieniem młyna materiałem dyspergowanym, co pozwala co prawda na wykonanie większej ilości dyspersji w jednej szarży, zmniejsza jednak jednocześnie wydajność i z punktu widzenia ekonomiki procesu jest niekorzystne oraz 7° — zastosowaniem na ogół jednofazowego procesu dyspersji to jest procesu, w którym wszystkie składniki ładuje się do młyna jednocześnie i wszystkie one podlegają jednoczesnemu dyspergowaniu, co prowadzi do kapitalnego przedłużenia procesu wskutek utrudnionego zwilżania pigmentu w obecności spoiwa oraz szczególnie niekorzystnych właściwości reologicznych (bardzo duże napięcia ścinające dla progu płynięcia) w początkowych stadiach procesu lub 8° — stosowaniem niewłaściwego podziału procesu na fazy np. stosowanie dyspersji jak w 7° i następnie rozcieńczanie gotowej dyspersji co poza wadami wymienionymi w 7° prowadzi dodatkowo do powstawania flokulacji pigmentu wskutek rozcieńczania a zatem do degradacji jakości dyspersji.

Stwierdzono doświadczalnie, że wymienione wady procesu dyspersji pigmentu w młynach kulowych mogą być usunięte i że można uzyskać graniczne rozdrobnienie rzędu wymiarów molekuł rozdrabnianego materiału lub nawet spowo-

dować, jeśli to jest pożądane, zmniejszenie wymiarów molekuł materiału poddawanego dyspersji np. uzyskać w ten sposób częściową depolimeryzację materiału spoiwa, oraz zwiększyć znacznie ekonomikę procesu poprzez kilkudziesięciokrotne skrócenie wymaganego czasu dyspergowania przy stosowaniu sposobu według wynalazku. Uzyskiwane przy stosowaniu tej metody zawiesiny są tak homogeniczne, że wypływająca pozostałość na sicie jednowarstwowym 10^4 oczek/cm² po 1-godzinnej filtracji jest rzędu 10^4 całości materiału, co pozwala na zredukowanie kłopotliwego procesu filtracji kilkustopniowej.

Sposób wytwarzania lakieru do wyrobu warstwy czynnej taśmy magnetycznej według wynalazku polega na zastosowaniu młynów kulowych o bębnach cylindrycznych, które mogą być wykonane ze specjalnej stali odpornej na ścieranie, przy czym na wewnętrznej powierzchni bębna powinny być utworzone, najlepiej równoległe do osi obrotu, wypukłości o kształcie trójkątów równobocznych przylegających jednym bokiem do ścianki cylindra. Wierzchołek trójkąta powinien być zaokrąglony. Ilość wypukłości w zależności od średnicy cylindra może wynosić od 2 do 24 a ich średnie wymiary powinny być mniejsze lub równe 0,15 średnicy wewnętrznej bębna, a większe od połowy średnicy stosowanych kul.

Skonstruowany w ten sposób bęben młyna, powinien być w sposobie według wynalazku wypełniony w 45—55% swojej objętości kulami stalowymi o średnicy od 3 do 10 mm lub kulami szklanymi lub porcelanowymi o średnicy od 4 do 14 mm, przy czym średnice wszystkich kul najlepiej powinny się zawierać w tolerancjach $\pm 10\%$ od obranego wymiaru. Z punktu widzenia ekonomiki procesu i największego granicznego rozdrobnienia szczególnie celowe jest stosowanie średnic kul blisko dolnej granicy wymienionego przedziału wymiarów.

W tak skonstruowanym i przygotowanym młynie, prowadzi się dyspergowanie w procesie dwufazowym lub w ogólności wielofazowym, przy czym pierwszą fazę powinno stanowić rozcieranie pigmentu z częścią substancji ciekłych i zawartością substancji zwilżających powierzchniowo czynnych, które to składniki w celu właściwego wykorzystania dyspergującego działania młyna powinny być ilościowo tak dobrane aby przy końcu 1-szej fazy dyspersji tworzyć masę o właściwościach reologicznych określonych przedziałem wartości od 15 do 45 g/cm² dla progu płynięcia. W celu ustalenia tych warunków należy wykonać szereg dyspersji próbnych. W procesie dwufazowym próby wstępne mogą dotyczyć pierwszej fazy to jest dyspergowania pigmentu i środków powierzchniowo czynnych w części stosowanych rozpuszczalników i rozcieńczalników. Ilość pigmentu dla jednej szarży należy ustalić według stosowanej receptury taką, aby ilość gotowego lakieru po dodaniu spoiwa i reszty materiałów ciekłych była równa objętości wolnej przestrzeni między kulami. Próbne dyspersje wykonuje się dyspergując żadaną ilość pigmentu

z całą ilością środków powierzchniowo czynnych i kolejno różnymi ilościami materiałów ciekłych w czasie np. 2 godzin, po czym określa się właściwości reologiczne. Jako optymalną należy przyjąć taką ilość materiałów ciekłych dla pierwszej fazy dyspersji, przy której występują właściwości reologiczne w wyżej podanym przedziale.

Następnie należy powtórzyć wykonanie dyspersji próbnej z optymalną ilością materiałów ciekłych i w drugiej fazie dyspersji, która nie powinna trwać dłużej jak 1 godzinę, dodać spoiwo rozpuszczone w reszcie substancji ciekłych. W gotowym lakierze bada się rozdrobnienie. Jeśli jest ono niewystarczające, należy przedłużyć czas dyspergowania w 1-szej fazie i odpowiednio skorygować zawartość materiałów ciekłych tak aby utrzymać odpowiednie właściwości reologiczne. Operację powtarza się aż do uzyskania wymaganego rozdrobnienia. Ilość materiału dyspergowanego powinna być tak dobrana aby w końcowej fazie dyspergowania ilość gotowej zawiesiny w młynie była równa objętości wolnej przestrzeni między kulami z dokładnością $\pm 10\%$. Wymienione warunki dyspersji dobiera się metodą kolejnych przybliżeń.

Optymalną z punktu widzenia jakości dyspersji i ekonomiki procesu prędkość obrotową cylindra młyna ustala się według wynalazku eksperymentalnie, na drodze pomiaru sonometrem mocy akustycznej promieniowanej przez urządzenie w ruchu wskutek kaskadowego ruchu kul, przy czym ustalanie prędkości obrotowej należy przeprowadzić dla pierwszej fazy dyspergowania. W tym celu po upływie około 1/2 czasu dyspergowania w pierwszej fazie przeprowadza się sonometrem pomiary mocy akustycznej (hałasu młyna) nadając bębnowi młyna za pomocą zmiennej przekładni kolejno różne prędkości, od prędkości bliskiej zeru do prędkości, przy których moc akustyczna (hałas młyna) zanika.

Za optymalną prędkość obrotową uważa się prędkość, której odpowiada maksimum mocy akustycznej, ale może być ona celowo zmniejszona do około 70% tej wartości, gdy chodzi o zmniejszenie efektu degradacji właściwości pigmentu.

W procesie dyspergowania według opisanej metody technologicznej można uzyskać największe graniczne rozdrobnienia większe niż w metodach konwencjonalnych, kilkudziesięciokrotne skrócenie całkowitego czasu dyspergowania oraz doskonałą homogeniczność gotowej zawiesiny umożliwiającą zredukowanie procesu filtracji.

Przykład

Metoda według wynalazku

Urządzenie:

1. Młyn kulowy z bębnem wykonanym według opisu patentowego.
2. Filtr jednowarstwowy 10^4 oczek/cm².

Reżim pracy młyna:

Dobrano według opisu patentowego.

Receptura:

Tlenki żelaza typ 40 22,3 %

Żywica gliptalowa typ 11 0,4 %
Naftenian cynku 0,13%
Poliocetan winylu typ 100 1,0 %
Poliocetan winylu typ 101 3,7 %
5 Nitroceluloza typ 66 1,5 %
oraz w dopełnieniu do 100% mieszanina toluenu, octanu etylu, acetonu i octanu butylu.

Sposób wykonania dyspersji:

I faza

- 10 Całą ilość pigmentu, środek powierzchniowo czynny i 30% mieszaniny rozpuszczalników i rozcieńczalników dyspergowano do uzyskania właściwości reologicznych określonych napięciem ścinającym dla proggu płynięcia w granicach od 15 do 45 g/cm².

Metoda konwencjonalna

Urządzenie:

1. Młyn kulowy w wykonaniu fabrycznym.
2. Filtr jednowarstwowy 10^4 oczek/cm².

Reżim pracy młyna:

Ustalony fabrycznie.

Receptura:

Tlenki żelaza typ 40 22,3 %
25 Żywica gliptalowa typ 11 0,4 %
Naftenian cynku 0,13%
Poliocetan winylu typ 100 1,0 %
Poliocetan winylu typ 101 3,7 %
30 Nitroceluloza typ 66 1,5 %
oraz w dopełnieniu do 100% mieszanina toluenu, octanu etylu, acetonu i octanu butylu.

Sposób wykonania dyspersji:

- 35 Całą ilość pigmentu i środek powierzchniowo czynny dyspergowano ze środkiem wiążącym rozpuszczonym w całej ilości rozpuszczalników i rozcieńczalników. Proces prowadzono aż do uzyskania wymaganego rozdrobnienia i homogeniczności.

II faza

- 40 Dopełniono do młyna środki wiążące i pozostałą część rozpuszczalników i rozcieńczalników i ucie-rano aż do uzyskania wymaganego rozdrobnienia i homogeniczności.

Opis uzyskanych wyników:

- 50 1. Zakończenie I fazy dyspersji ustalone na podstawie uzyskania wymaganych właściwości reologicznych nastąpiło po 3 1/2 godzinach dyspergowania.
2. Zakończenie II fazy dyspersji ocenione przez ocenę rozdrobnienia metodą pomiaru transparenacji cienkiej warstwy uzyskanej zawiesiny, nastąpiło po 1 1/2 godziny.
- 55 3. Pozostałość na filtrze 10^4 oczek/cm² po 1 godzinie filtracji wynosiła ca 100 mg.

Opis uzyskanych wyników:

- 60 1. Zakończenie procesu dyspersji ustalone na podstawie uzyskania rozdrobnienia analogicznego jak w metodzie według wynalazku nastąpiło po 72 godzinach.
- 65 2. Pozostałość na filtrze 10^4 oczek/cm² po 1 godzinnej filtracji wynosiła ca 2 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania lakieru do wyrobu warstwy czynnej taśmy magnetycznej przy użyciu młyna kulowego w procesie dyspergowania dwu- lub wielofazowym, **znamienny tym**, że stosuje się młyn, w którym na wewnętrznej cylindrycznej powierzchni bębna młyna są utworzone najlepiej równoległe do osi obrotu wypukłości o kształcie trójkątów równobocznych z zaokrąglonymi wierzchołkami przylegających jednym bokiem do ścianki cylindra, ilość tych wypukłości wynosi od 2 do 24, a ich wymiary są mniejsze lub równe 0,15 średnicy wewnętrznej bębna i większe od połowy średnicy stosowanych kul, zaś bęben młyna wypełniony jest w 45—55% swojej objętości kulami stalowymi o średnicy od 3 do 10 mm albo kulami szklanymi lub porcelanowymi o średnicy od 4 do 14 mm, a średnice wszystkich

kul zawierają się w tolerancjach $\pm 10\%$ od obranego wymiaru, przy czym prędkość obrotową bębna młyna ustala się dla pierwszej fazy dyspergowania na maksimum mocy akustycznej promieniowanej przez urządzenie wskutek kaskadowego ruchu kul lub stosuje się prędkość zmniejszoną w granicach do 70% tej wartości w celu zmniejszenia efektu degradacji pigmentu, zaś ilość materiału przetwarzanego w młynie dobiera się tak, aby w końcowej fazie dyspergowania ilość gotowego lakieru w młynie była równa objętości wolnej przestrzeni między kulami z dokładnością $\pm 10\%$.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że pierwszą fazę dyspersji prowadzi się tak długo, aż właściwości reologiczne materiału dyspergowanego przy końcu tej fazy określone wartością napięcia ścinającego dla progu płynięcia wynoszą od 15 do 45 g/cm².