

400351

400351

公告本

A4

C4

申請日期	1996, 2, 26
案 號	86102350
類 別	C08J 5/18

971-3714T

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	芳族聚醯胺及 / 或芳族聚醯亞胺膠膜 (89年1月25日修正) 補充
	英 文	AROMATIC POLYAMIDE AND/OR AROMATIC POLYIMIDE FILM
二、發明 人	姓 名	1. 筑 木 稔 博 2. 末 岡 雅 則 3. 伊 藤 伸 明
	國 籍	1. 日 本 2. 日 本 3. 日 本
	住、居所	1. 京都府就都市山科區竹鼻地藏寺南町16 A2-48 2. 滋賀縣大津市園山2丁目13-1 東レ北園寮C-446 3. 滋賀縣大津市園山2丁目10 B4-31
三、申請人	姓 名 (名稱)	東麗股份有限公司 (東レ株式會社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區日本橋室町2丁目2番1號
	代 表 人 姓 名	前田勝之助

裝

訂

線

400351

400351

公告本

A4

C4

申請日期	1996, 2, 26
案 號	86102350
類 別	C08J 5/18

971-3714T

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	芳族聚醯胺及 / 或芳族聚醯亞胺膠膜 (89年1月25日修正)
	英 文	AROMATIC POLYAMIDE AND/OR AROMATIC POLYIMIDE FILM
二、發明 人	姓 名	1. 筑 木 稔 博 2. 末 岡 雅 則 3. 伊 藤 伸 明
	國 籍	1. 日 本 2. 日 本 3. 日 本
	住、居所	1. 京都府就都市山科區竹鼻地藏寺南町16 A2-48 2. 滋賀縣大津市園山2丁目13-1 東レ北園寮C-446 3. 滋賀縣大津市園山2丁目10 B4-31
三、申請人	姓 名 (名稱)	東麗股份有限公司 (東レ株式會社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區日本橋室町2丁目2番1號
	代 表 人 姓 名	前田勝之助

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☒有 ☐無主張優先權

1996年2月27日特願平8-67205(主張優先權)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術範疇

本發明係關於適用於磁性記錄媒體之芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺薄膜。

背景技術

芳族聚醯胺或芳族聚醯亞胺薄膜由於具有優異耐熱性、機械特性，乃倡議使用在錄音帶、錄影帶之基膜，在此情況下，和習用聚酯膜同樣，要求兼顧易滑性以抑制與磁頭的摩擦，和平滑性以便獲得高度輸出性。為同時滿足此等特性，在芳族聚醯胺或芳族聚醯亞胺薄膜中含惰性顆粒為有效，例如特公平 5-36849 號專利公報所載。又為更加嚴密表面控制，有將限制粒徑與層厚比之層，加以積層之薄膜，例如特開平 3-114830、3-119512 和 4-6079 號公報等所示。

近年來，錄影照相機在屋外使用日增，加上小型化和延長記錄時間之需要，亟需有電腦資料之廉價且容量大之記錄媒體，薄膜即使在嚴格條件下仍有優秀的耐久性，且具有高度可靠性的輸入輸出特性之磁性記錄媒體。

可是，芳族聚醯胺或芳族聚醯亞胺單純含有顆粒時，所含顆粒只是部分有效，而其表面未經特別控制，不能充分做為具有耐久性、可靠性之磁性記錄媒體。做為具有特定表層構造的積層薄膜，更加嚴密控制表面構造時，顧及芳族聚醯胺或芳族聚醯亞胺製膜所用溶液製膜法，需要複雜裝置系統，生產性劣化。另外，顆粒種類、含量，或芳族聚醯胺、芳族聚醯亞胺的成份不同時，積

五、發明說明(2)

層的各層薄膜形成能當然隨之而異，寬向會發生翹曲，極難獲得具有原先設計的積層構造之薄膜。

本發明之目的，在於提供一種芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺，可解決上述問題點，即使單層膜，亦可得具有控制良好的表面特性之薄膜，做為磁性記錄媒體時的S／N比高，適用做移動性、耐擦傷性和耐削性均優的磁性記錄媒體用基膜。

發明概述

為解決上述課題，本發明芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺薄膜，係以芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺為主成份，在該成份中含有顆粒之薄膜，其特徵為，在該薄膜至少一面，令顆粒濃度最初顯示極大值之深度為 d_{max} ，比 d_{max} 深到離薄膜表面 $1\mu m$ 為止的範圍內，顆粒濃度顯示最小值或極小值之深度為 d_{min} ，各深度的顆粒濃度為 $\rho(d)$ 時，可滿足下式：

$$10nm \leq d_{max} \leq 300nm \quad (1)$$

$$3 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) \leq 100 \quad (2)$$

另外，本發明芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺，係以芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺為主成份，在該成份中含顆粒之薄膜，其特徵為，在該薄膜至少一面，令顆粒濃度最初顯示極大值之深度為 d_{max} ，從比 d_{max} 更深的薄膜表面到 $1\mu m$ 為止的範圍內，顆粒濃度顯示最小值或極小值之深度為 d_{min} ，比 d_{max} 更深的顆粒濃度分佈曲線之一次微值數示負變曲點之深度為 d'' (惟 d'' 定義只在 $\rho(d)$ 為

五、發明說明 (3)

$\rho(d_{\max})$ 的 4/5 深度至 $d_{\min}$ 之間)，各深度之顆粒濃度為 $\rho(d)$ 時，滿足下式：

$$10\text{nm} \leq d_{\max} \leq 300\text{nm} \quad (3)$$

$$3 \leq \rho(d_{\max}) / \rho(d'') \leq 100 \quad (4)$$

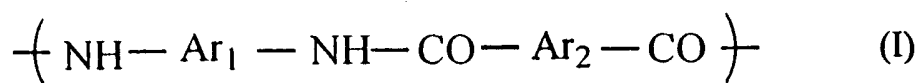
$$\rho(d_{\max}) / \rho(d_{\min}) > 100 \quad (5)$$

本發明藉規定芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺表面附近厚度方向的顆粒濃度分佈，在表面形成突部高度整齊的密集突部，可得做為磁性記錄媒體時 S/N 比高，移動性和耐刮性優良的薄膜。利用此等優良特性，可以改善磁性記錄媒體製造中的移動性、耐擦傷性、並可提高加工生產性。

再者，本發明磁性記錄媒體，係在上述薄膜滿足式 (1) 和式 (2) 或式 (3) 至式 (5) 的面或反面，形成磁性層而製成。

實施發明的最佳形態

本發明所用芳族聚醯胺，含通式 (I) 和／或通式 (II) 所示重複單元 50 莫耳 % 以上，以 70 莫耳 % 以上為佳。

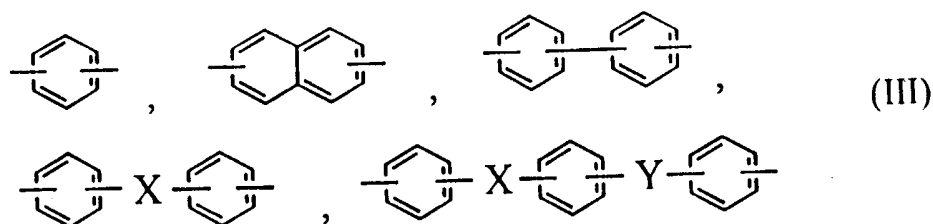


其中 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 有例如通式 (III) 所示，式 (III)

中 X、Y 為選自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$

五、發明說明(4)

等，惟不限於此。此外，芳族環上的氫原子可一部份被鹵素(尤指氯)，硝基， C_1-C_3 烷基(尤指甲基)， C_1-C_3 烷氧基等取代基取代，而構成聚合物的醯胺鏈中的氫亦可以其他取代基加以取代。

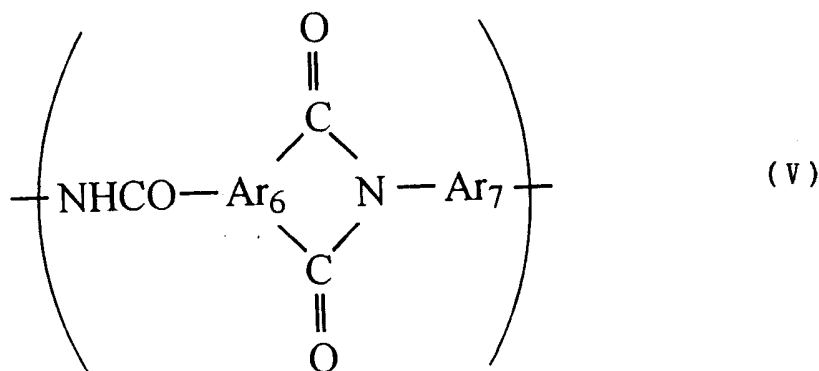
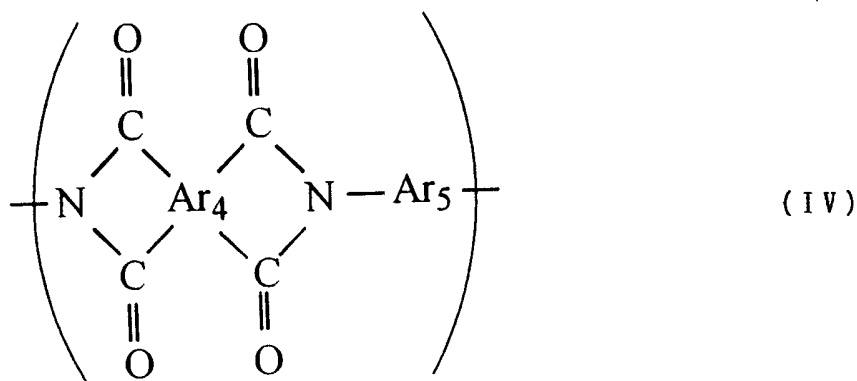


本發明芳族聚醯胺薄膜在特性方面，上述芳族環具有對位導向性，惟宜佔全部芳族環70%以上，更好是80%以上時，可提高薄膜剛性，並改進耐熱性。此處所指對位導向性，係指結合於芳族環的二價主鏈鍵呈彼此平行或共軸狀態。另外，芳族環上氫原子一部份被鹵素(尤指氯)，硝基， C_1-C_3 烷基(尤指甲基)， C_1-C_3 烷氧基等取代之芳族環，宜佔全體30%以上，更好是50%以上，可改善溫度特性，剛性等機械特性。

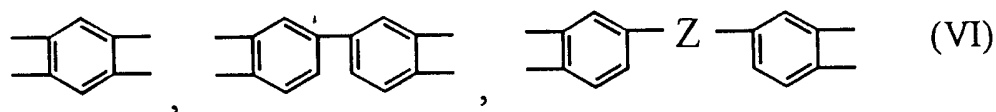
本發明中的芳族聚醯胺，含通式1和/或通式2所示重複單元50莫耳%以上，如未達50莫耳%，可與其他重複單元，例如芳族聚醯胺單元或其他芳族聚醯胺等共聚合，即使摻合亦無妨。

本發明所用芳族聚醯亞胺，係在聚合物的重複單元中含有芳族環和醯亞胺之一以上，含通式(IV)和/或通式(V)所示重複單元50莫耳%以上為佳，而以70%以上更好。

五、發明說明(5)



其中 Ar_4 , Ar_5 含至少一芳族環，形成醯亞胺環的二碳醯基，係與芳族環上相鄰的碳原子結合。此 Ar_4 是芳族四羧酸或其酐之來源。代表例有如下通式 (VI) 所示。

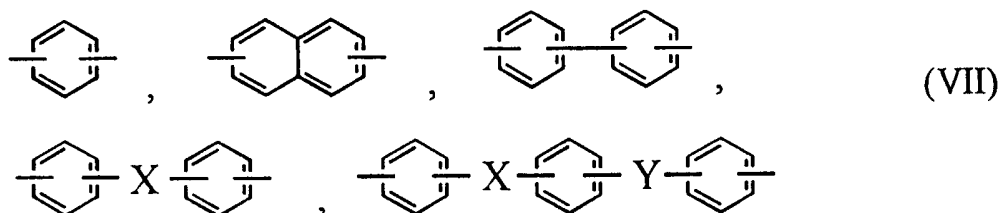


其中 Z 係選自 $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 等，惟不限於此。

另外， Ar_6 為羧酐或其醯鹵之來源。 Ar_5 , Ar_7 有例如下列通式 (VII) 所示，式 (VII) 中 X, Y 為選自 $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 等，惟不限於此。

五、發明說明 (6)

再者，此等芳族環上的氫原子一部份，可被鹵素（尤指氯），硝基， $C_1 - C_3$ 烷基（尤指甲基）， $C_1 - C_3$ 烷氧基等取代基加以取代，而聚合物中含有醯胺鍵時，醯胺鍵中的氫亦可以其他取代基加以取代。



本發明中的芳族聚醯亞胺，含通式 (IV) 和 / 或通式 (V) 所示重複單元 50 莫耳 % 以上，若未達 50 莫耳 %，可與其他重複單元共聚合，即使摻合亦無妨。

本發明薄膜又含有顆粒，種類無特別限制，惟以 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 $CaSO_4$ 、 $BaSO_4$ 、 $CaCO_3$ 、碳黑、沸石、其他金屬微粉末等無機顆粒，矽粒，聚醯胺粒，交聯共聚物粒，交聯聚酯粒，鐵弗龍粒等有機高分子等，惟在耐熱性觀點言，以無機顆粒為佳。

本發明薄膜所含顆粒平均粒徑（大多情況凝集，惟凝集度小為佳，只是分散粒亦可），以 5-500nm 為佳，而以 10-500nm 更好。顆粒的粒徑分佈相對標準差可用 0.7 以下，以 0.5 以下更好，可得嚴密控制的表面性，優良移動性和耐擦傷性，且可得高 S/N 比。

本發明薄膜所含顆粒的含量以 0.05 重量 % 以上為佳，而以 0.1 重量 % 以上更好，上限以 5 重量 % 以下為佳，而以 3 重量 % 以下更好。顆粒含量較上述範圍為小時，

五、發明說明(7)

薄膜容易變成移動性不良，反之過多時，S/N比容易不良。

本發明薄膜在至少單面的表面附近，以該顆粒濃度最初顯示極大值的深度為 d_{max} 時， d_{max} 必須在 $10 \sim 300nm$ 。下限以 $20nm$ 以上為佳，上限以 $200nm$ 以下為佳，而以 $150nm$ 以下更好。 d_{max} 在 $10nm$ 以下時，顆粒會發生脫落或削減，超過 $300nm$ 時，無助於表面性，未能達成本發明目的。此外，令從比 d_{max} 更深的薄膜表面到 $1\mu m$ 為止的範圍內，顆粒濃度顯示最小值或極小值之深度為 d_{min} ，各深度的顆粒濃度為 $\rho(d)$ 時，必須滿足下式：

$$3 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) \leq 100 \quad (2)$$

以 $5 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) \leq 100$ 為佳，而以 $8 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) \leq 100$ 更好。比此值為小時，移動性，尤指耐擦傷性、耐削性惡化，過大時，S/N比不良。

於此，此種顆粒的偏在，即在薄膜表面附近的極薄層，形成前述顆粒偏倚存在層，可視為具有下述意義。即可以減少從最表面到顆粒為止的距離參差，更好是藉用粒徑整齊的顆粒，使突出高度均勻。又因顆粒偏在表面附近，與習知薄膜那樣在薄膜厚度方向全體均勻分散存在的情形相較，對同樣含量的薄膜，突出個數令飛躍性增加。大為提高突出密度。同時，突出高度的均勻性提高。此種構造上的特徵，對磁性記錄媒體的S/N比，薄膜的移動性、耐擦傷性和耐削性有極大效果。

又，積層薄膜時常見，有 $\rho(d_{max}) / \rho(d_{min})$ 超出100

五、發明說明 (8)

，且比 $d_{\max}$ 更深的顆粒濃度分佈曲線之一次微分值顯示負變曲點之深度 d'' (其中 d'' 定義是 $\rho(d'')$ 只從 $\rho(d_{\max})$ 的 4/5 深度至 $d_{\min}$ 間) 時，上述 $d_{\min}$ 宜改用 d'' 即滿足下式：

$$3 \leq \rho(d_{\max}) / \rho(d'') \leq 100 \quad (4)$$

時，亦可得本發明效果。以 $5 \leq \rho(d_{\max}) / \rho(d'') \leq 100$ 為佳，而以 $8 \leq \rho(d_{\max}) / \rho(d'') \leq 100$ 更好。

在本發明薄膜滿足式 (1) 和式 (2) 或式 (3) 至式 (5) 之面的內面，令顆粒濃度最初顯示極大值之深度為 $D_{\max}$ 時 (其中 $D_{\max}$ 定義為滿足式 (1) 和式 (2) 或式 (3) 至式 (5)) 時， $\rho(d_{\max}) / \rho(D_{\max})$ 者)，宜滿足下式：

$$\rho(d_{\max}) / \rho(D_{\max}) \geq 1.2$$

以 $\rho(d_{\max}) / \rho(D_{\max}) \geq 1.5$ 為佳，而以 $\rho(d_{\max}) / \rho(D_{\max}) \geq 2$ 更好。 $\rho(d_{\max}) / \rho(D_{\max})$ 在此範圍內時，若用做磁性記錄媒體之基膜，則移動性或電磁變換特性極優。

本發明薄膜在滿足式 (1) 和式 (2) 或式 (3) 至式 (5) 的至少一表面，由表面附近的顆粒形成突部。該突部的平均高度 h 在 5nm 以上，以 10nm 以上為佳，而以 20nm 以上更好，上限在 100nm 以下，而以 50nm 以下更好。該突部高度分佈的相對標準偏差 ρ/h 在 0.7 以下，以 0.6 以下為佳，而以 0.5 以下更好，最好的理想是 0。再者，高度在該表面的平均突部高度 1/3 以下的突部個數，佔全部突部數的比例 $P_{1/3}$ 在 20% 以下，以 15% 以下為佳，而以 10% 以下更好，最好的理想是 0%。滿足此等條件時， S/N

五、發明說明(9)

比，移動性，耐擦傷性均極良好。

又，本發明薄膜在滿足式(1)和式(2)或式(3)至式(5)的至少一面，從 d_{max} 到比薄膜表面厚 $1\mu m$ 為止的範圍內，顆粒濃度具有最小值，即除了薄膜表面附近具有高顆粒濃度的部份外，在薄膜內層具有高顆粒濃度時，薄膜可為改善撓曲剛性和增強韌性的薄膜，而在移動時可降低發生折斷或皺紋，故較佳。

本發明薄膜雖以上述組成物為主要成份，惟在不妨礙本發明目的範圍內，亦可摻合抗氧化劑、熱安定劑、滑劑，紫外線吸收劑，核生成劑等無機或有機添加劑。

又，本發明薄膜雖以採用同時製膜的單層膜為佳，但積層薄膜亦可用。一般積層薄膜可用積層管，或積層在先製得的薄膜上，前者在使用特別異質的聚合物積層時，由於流動狀態不同，很難嚴密控制積層比，後者則因設備或步驟複雜，生產性劣化。本發明則即使單層薄膜，其表層部可良好控制，簡便獲得優良表面性，故適用單層薄膜或實質上單層薄膜。本發明所稱實質上單層薄膜，係指將含有同種顆粒的大約同等含量之同種聚合物彼此積層所得薄膜。在此情況下，薄膜斷面方面的聚合物，顆粒相同或連續分佈，可得實質上單層薄膜，與發明思想無異。

本發明薄膜厚度下限以 $2\mu m$ 以上為佳，而以 $3\mu m$ 以上更好，其上限宜 $50\mu m$ 以下，以 $20\mu m$ 以下為佳，而以 $10\mu m$ 以下更好，尤以 $6.5\mu m$ 以下最好，特別是在 $10\mu m$ 以

五、發明說明(10)

下的薄膜時，薄膜中顆粒分佈可良好控制，更能發揮本發明之效果。另方面，在 $2\mu\text{m}$ 以下時，強度不足，視用途，在製品處理上會有問題。

本發明芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺，宜採用做可撓性印刷基板、電容器、感熱轉印記錄材料、音響振動板，太陽電池的基膜等用途，惟用在上述至少一面設有磁性層的磁性記錄媒體時，可得兼具優良電磁變換特性和掃描性的磁性記錄媒體，特別適宜。磁性記錄媒體有民生用，專業用，D-1、D-2、D-3等廣播電台用數位式錄影卡匣用途，DDS-2,3,4，資料8mm、QIC等資料儲存用途等，尤指資料儲存用途為佳。

形狀有碟狀，卡狀、帶狀等。無特別限制，惟特別薄時，本發明效果可顯著呈現，支持體的厚度在 $6.5\mu\text{m}$ 以下，以 $5\mu\text{m}$ 以下為佳，而以 $4\mu\text{m}$ 以下更好，帶寬為 $2.3\sim 13.0\text{mm}$ ，每卷長100公尺以上，又因本發明具有良好控制的表面性，做為磁性記錄媒體在非壓縮時的記錄密度為 $84\text{位元}/\text{mm}^2$ 以上，以 $254\text{位元}/\text{mm}^2$ 以上為佳，而以 $304\text{位元}/\text{mm}^2$ 以上更好，宜用做高密度記錄用長型磁帶。記錄密度可按下式求出：

$$\text{記錄密度} = \text{記錄容量} / (\text{帶長} \times \text{帶寬})$$

本發明薄膜常溫中至少一方向的抗拉楊氏係數，在 $7.8 \times 10^9 \text{Pa}$ ($800\text{kg}/\text{mm}^2$) 以上，以 $8.8 \times 10^9 \text{Pa}$ ($900\text{kg}/\text{mm}^2$) 以上為佳，而以 $9.8 \times 10^9 \text{Pa}$ ($1000\text{kg}/\text{mm}^2$) 以上更好，在磁帶掃描中，或在停動／啟動時，可耐此等張力。此

五、發明說明(〇)

係使用較佳對位導向性聚合物，使製膜時的延伸條件最適化所達成。

本發明薄膜的伸長率在10%以上，以20%以上為佳，而以30%以上更好，薄膜可具有適當柔軟性。

本發明薄膜的吸濕率在5%以下，以3%以下為佳，而以2%以下更好，使濕度變化引起薄膜的尺寸變化小，做為磁性記錄媒體時，可保持良好的電磁變換特性。

本發明薄膜200℃時10分鐘的熱收縮率在0.5%以下為佳，而以0.3%以下更好。由於此等熱收縮率，做為磁性記錄媒體時因溫度變化引起媒體的尺寸變化小，可保良好的電磁變換特性。

上述各特性滿足宜積層時的積層薄膜。

本發明薄膜可例如由下述方法製成，惟本發明不限於此。

首先，芳族聚醯胺由例如芳族二醯氯和芳族二胺製得時，可在N-甲基吡咯烷酮，二甲基乙醯胺，二甲基甲醯胺等非質子性有機極性溶劑中，以溶液聚合法加以合成。

此時，為抑制低分子量的生成，應避免混入有礙反應的水及其他物質，採取有效率的攪拌機構為佳。另外，重量的是原料的當量性，惟由於溶液粘度的影響，有損及製膜性之虞，欲充分調整顆粒分佈度時，即可適當調整之。此外，為保持聚合中溶液的均勻，在芳族環上有鹵素(尤指氯)，硝基， C_1-C_3 烷基(尤指甲基)、 C_1-C_3 烷氧基等取代基之單體，或具有二苯醚、二苯胺骨架等

五、發明說明 (12)

屈曲鍵之單體，宜在不降低物性的範圍內使用。另外可添加氯化鈣、氯化鎂、氯化鋰、溴化鋰、硝酸鋰等，做為溶解助劑。

單體使用芳族二醯氯和芳族二胺時，會副產氯化氫，中和時，可用周期表 I 族和 II 族陽離子及氫氧化物離子，碳酸離子等陰離子形成的鹽為代表之無機中和劑，以及環氧乙烷、環氧丙烷、氨、三乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺等有機中和劑。另外，為改善基膜的濕度特性，可在聚合完成的系內添加苯醯氯、酞酐、乙醯氯、苯胺等，將聚合物的末端封阻。

另方面芳族聚醯亞胺或芳族聚醯胺酸之溶液，可按下述得之。即芳族聚醯胺酸係在 N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺等非質子性有機極性溶劑中，由芳族四羧酐和芳族二胺反應調製。而芳族聚醯亞胺係將含有前述芳族聚醯胺酸的溶液加熱，添加吡啶等醯胺化劑而得聚醯胺粉末，再溶於溶劑內調製而得。

此等聚合物溶液就此可用做製膜原液，或將聚合物單離，再溶於上述有機溶劑或硫酸等無機溶劑，調製成製膜原液。

為製得本發明薄膜，聚合物的固有粘度（取聚合物 0.5 克在硫酸中調成 100 毫升之溶液，在 30°C 測定值）以 0.5 以上為佳。製膜原液中的聚合物濃度以 2~40 重量 % 左右為佳。

於此，為使前述顆粒均勻分散，宜在添加前分散於 10

五、發明說明(13)

泊，更好是1泊以下的溶液。顆粒就此添加於製膜用聚合物溶液時，平均粒徑加大，且粒徑分佈亦加大，表面會變粗，故不佳。所用溶劑宜與製膜原液相同，惟只要對製膜性無特殊不良影響，亦可使用其他溶劑。分散方法是將顆粒放入上述溶劑內，以攪拌式分散器，球磨機，砂磨機、超音波分散器等加以分散。如此分散的顆粒係添加於聚合物溶液中混合，惟亦可添加於聚合前的溶劑中，或在聚合物溶液的調製步驟中添加。也可以在刈鑄造前添加。

按上述調製的製膜原液，可利用任何溶液製膜法加以薄膜化。溶液製膜法有乾濕法、乾法、濕法等、惟為達成本發明之目的，通常採用乾濕法或濕法。

以乾濕法製膜時，令該原液從紡嘴壓出到筒、無端帶等支持體上，形成薄膜，接著，溶劑從此等薄膜層蒸發，使薄膜乾燥。乾燥條件為 $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ 在60分鐘以內範圍，以 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ 範圍為佳。此時，欲有效達成本發明鑄膜的聚合物濃度和該膜粘度具有重要性，鑄膜的聚合物濃度愈小，或鑄膜粘度愈低，則時間愈長即可有效。此點可知要壓出的製膜原液粘，在無損鑄膜性的範圍內愈低愈好，此種手段可藉降低聚合度或聚合物濃度調整之，惟宜加溫，以在2000泊以下壓出為佳。另外，支持體預先加溫時，可有效獲得本發明薄膜，適當的製膜原液溫度為 -30°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ ，而以製膜原液溫度以上到上限為溶劑的蒸氣壓在300mmHg以下之範圍為佳。乾燥時加

五、發明說明 (14)

熱有效，同時隨乾燥進行，會提高聚合物濃度，故分段進行乾燥，使顆粒容易偏在表面附近，即可有效達成本發明目的。此外，一旦加溫乾燥後，溫度短時間下降，然後提高溫度完成乾燥步驟亦屬有效，鑄膜厚度薄，即最後薄膜愈薄對熱和物質傳送愈有效，可得本發明效果。另方面，乾燥溫度超出 250°C 時，表面變粗，薄膜不適合用做磁性記錄媒體。又，在此乾燥步驟所用筒、無端帶、盡量平滑為宜。其次，完成乾法步驟的薄膜，從支持體剝離，可導入濕法步驟，進行脫鹽，脫溶劑等。在此濕法步驟中，為達成本發明目的。應盡量穩定進行脫鹽，脫溶劑。因此，凝固、脫鹽、脫溶劑浴，以使用凝固溶劑和聚合溶劑等良好溶劑之混合溶劑為佳，再者，此等凝固、脫鹽、脫溶劑浴，在複數混合比設有梯度，從良好溶劑比例高者依序通過薄膜為佳。然後，進行延伸、乾燥、熱處理，形成薄膜。

以濕法製膜時，是將該原液從紡嘴壓出到筒等支持體上，形成薄膜，導入凝固液內。在鑄造時，如上述乾濕法所述，此時和上述乾濕法同樣將支持體預先加溫為佳，且該原液亦預先加溫壓出為佳，鑄造後以水蒸汽等處理時，盡量在高溫處理，以隨後再加熱（最好在 100°C 以上）處理為佳。

其次，凝固浴和上述乾濕法中的濕法步驟同樣，以使用聚合溶劑等良好溶劑和水等不良溶劑之混合溶劑為有效。另外，良好溶劑亦可改用在不良溶劑添加氯化鈣，

五、發明說明 (15)

氯化鎂、氯化鋰、溴化鋰、硝酸鋰等無機鹽調製之浴。只有不良溶劑時，製膜原液中的溶劑和凝固浴的不良溶劑會發生劇烈交換，難以獲得本發明的薄膜。其次，進行延伸、乾燥、熱處理，而形成薄膜。

欲得本發明的薄膜，延伸步驟的控制很重要。延伸溫度以在聚合物的玻璃化溫度 (T_g) 至 $(T_g + 30)^\circ\text{C}$ 範圍進行為有效，或在膨潤下最好加熱中進行延伸亦有效，延伸倍數為面倍數在 1.2 ~ 8.0 範圍 (面倍數意指延伸後薄膜面積除以延伸前薄膜面積之值。1 以下表示鬆弛)，以 1.2 ~ 4.0 範圍最好。面倍數在 1.2 以下時，呈現薄膜物性下降或表面性惡化，超過 8.0 時，薄膜中的粒子易浮出表面，使薄膜表面變粗，對 S/N 比有惡劣影響。

另外，延伸比例無特別限制，惟顧及伸長率，抗裂強度等特性時，令縱向抗性楊氏係數為 E_{MD} ，而橫向的抗拉楊氏係數為 E_{TD} ，則實用上宜在

$$0.5 \leq E_{MD} / E_{TD} \leq 2$$

範圍內延伸。

薄膜在延伸中或延伸後進行熱處理，熱處理溫度以 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 範圍為佳。

另外，延伸或熱處理後的薄膜可有效徐冷，以 $50^\circ\text{C} / \text{秒}$ 以下的速度冷卻為有效。

本發明薄膜即使為單層薄膜，亦可實施良好的表面特性，積層薄膜亦無妨。積層薄膜時，例如二層時，可將聚合的芳香族聚醯胺溶液二分，分別添加顆粒後，積層

五、發明說明 (16)

之。三層以上時同此。此等積層方法有習知方法，例如在紡嘴內積層，以積層管積層，或先形成一層，再於其上形成另一層。

其次，用做磁性記錄媒體時，是在此薄膜形成磁性層。磁性層的形成方法，有將強磁性粉末採用各種粘合劑，塗佈在做為磁性塗料的基材薄膜上之濕法，將強磁性金屬蒸著之蒸著法、噴濺法、離子鍍著法等乾法，無特別限制。

茲就濕法為例加以說明。

以濕法而言，取磁性粉末、粘合劑、有機溶劑等，和其他必要成份共同混合分散，調製成磁性塗料，將此磁性塗料塗佈於上述薄膜。磁性粉末種類無特別限定，惟強磁性粉末以例如使用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 CrO_2 、 Fe 、 Co 、 Fe-Co 、 Fe-Co-Ni 、 Co-Ni 等為佳。粘合劑以熱硬化性樹脂系粘合劑和放射線硬化系粘合劑為佳，例如氧乙烯-乙酸乙烯系樹脂、聚氨基甲酸酯系樹脂、異氰酸酯化合物等均可用。有機溶劑則有甲基異丁基甲酮，環己烷、乙酸乙酯、四氫呋喃、二噁烷、甲烷、二甲烷等單獨或二種以混用。此外，可用分散劑、潤滑劑、靜電防止劑等為有添加劑。又，使用凹版滾輪的方法，在塗膜均勻性方面較佳。塗佈後的乾燥溫度以 $90^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 為佳。而研光步驟以在 $25^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 範圍進行為佳。

本發明所得表面可改善 S/N 比，移動性，耐擦傷性，耐削性等特性。因此，在本發明所得表面形成磁性層時

五、發明說明(17)

，可得高度電磁變換特性或高度耐擦傷性，而在本發明所得表面的相反面形成磁性層時，可得移動性和耐削性更大效果。當然，內外兩面都符合本發明要件者為佳，自不待言。如此， $\rho(d_{max}) \geq \rho(D_{max})$ 時，以在 d_{max} 所求表面形成磁性層為佳。

其後，為進一步提高磁性層和相反面的掃描性，亦可藉已知方法設置背塗層。此外，塗佈此磁性層的薄膜熱化後切條，即得本發明磁性記錄媒體。

如此所得磁性記錄媒體小型化，薄型化係盡量精巧，可記錄大量資料，不但可用做錄影帶，錄音帶，又因濕度、溫度引起尺寸變化小，特別適用做電腦的資料帶等數位式記錄材料。另外適用做高溫、高濕下掃描性和電磁變換特性優良的屋外使用性錄影照相機磁帶等。

又，本發明芳族聚醯胺薄膜和／或芳族聚醯亞胺薄膜，兼具優良耐熱性和良好移動性，適用做TAB實裝基板等薄膜基板，感熱轉印記錄用轉印材料、或薄膜電容器等用途。

實施例

本發明物性的測定方法，效果的評定方法如下：

(1) 抗拉楊氏係數，強度，伸長率

使用帝希羅 拉力試驗機 UTM-III 型 (東京測機公司製) 測定。試驗片以寬 10mm 和長 50mm 拉速 300mm/min，在 20℃，相對濕度 60℃ 測定。

(2) 顆粒平均粒徑

五、發明說明(18)

薄膜斷面以透視型電子顯微鏡(TEM)照相觀察，檢測顆粒。此照相以影像分析器，就顆粒數100個以上數值處理，以數平均徑D為平均粒徑。

$$D = \Sigma D_i / N$$

其中 D_i 為顆粒的等效圓徑，N為顆粒數。又，相對標準差 σ / D 可由下式求出：

$$\sigma / D = (\Sigma (D_i - D)^2 / (N - 1))^{1/2} / D$$

(3)表層顆粒濃度

使用離子質量分析裝置(SIMS)就薄膜中顆粒肇因的元素內最高濃度元素和芳族聚醯胺及／或芳族聚醯亞胺的碳元素濃度比，做為顆粒濃度、在兩面厚度方向進行濃度分析。測定裝置條件如下：

測定裝置

二次離子質量分析裝置(SIMS)，德國Atomika公司製品，A-DIDA3000

測定條件

一次離子種	O_2^+
一次離子能	12keV
一次離子電流	100nA
光域	$200 \times 200 \mu m$
電閘率	30%
分析領域	$60 \times 60 \mu m$
檢測二次離子	正離子
電子噴射條件	0.8kV-3.0A(F5)
測定時真空度	3×10^{-8} Torr
H-Q-H	#14

五、發明說明(19)

再者，以有機物等利用SIMS難以測定的顆粒而言，以全反射紅外分析法，共焦顯微鏡等亦可有效測定顆粒濃度。

(4)表面突部高度和高度分佈

在具有二部檢測器的掃描型電子顯微鏡(SIMS)〔ESM-3200，耶利歐尼克斯公司製品〕和斷面測定裝置〔PMS-1，耶利歐尼克斯公司製品〕中，令薄膜表面的平坦面高度為0，將掃描時突部高度的測定值送至圖像處理裝置〔IBAS2000，卡魯茲依斯公司製品〕，在圖像處理裝置上再構成薄膜表面突部圖像。其次，於此表面突部圖像將突出部份加以數值化處理所得個別突部面積，求出等效圓徑，為突部的平均徑，另外，在數值化處理過的個別突出部份當中最高值，做為突部高度，就個別突部求出。改變測定場所，重複500次，求出突部個數，就所測定全部突部，以其高度平均值做為平均高度。根據個別突部高度資料，求出高度分佈的標準偏差。相對標準偏差係標準偏差除以平均高度之值。掃描型電子顯微鏡倍數選擇1000~8000倍間之值。視情況，使用高精度光干涉型三次元素面解析裝置(WYKO公司製TOPO-3D，對物鏡40~200倍，使用高解像度照相機有效)，或原子間力顯微鏡(例如狄吉多儀器公司製NanoscopeIII)所得高度的資訊，亦可改用讀取上述SEM值。

(5) S/N比

調製下述組成份構成的磁性塗料，在薄膜製膜時的金

五、發明說明 (20)

屬帶或不與筒接觸側的表面，以凹版滾輪塗厚 $2\mu\text{m}$ 的磁性層，硬化後，進行研光處理。

磁性粉 (金屬粉)	80 重量份
氯乙烯系共聚物	10 重量份
聚氨基甲酸乙酯	10 重量份
硬化劑	5 重量份
研磨劑	5 重量份
甲苯	100 重量份
丁酮	100 重量份

將塗此磁性層的薄膜切條成 $1/2$ 吋寬，組合於 VTR 卡匣，製成 VTR 帶。此帶使用 VHS 方式的家用 VTR，利用電視試驗波形發生器，由 100% 色度信號，以彩色視頻雜訊測定器，重複掃描 100 次後，測定色度 S/N 比。在氛圍氣體為 25°C 、55% RH (相對濕度) 條件，評定市售磁帶做為基準。

(6) 移動性

上述方法所得 VTR 帶，使用 VHS 方式的家用 VTR，在 40°C 、60% RH，重複掃描 100 次後，觀察磁帶掃描凌亂引起圖面的搖晃雜訊。

○：掃描平順，放映圖面毫無搖晃雜晃

×：放映圖面發生搖晃雜訊

(7) 耐擦傷性

在 40°C 、60% RH 氛圍，在外徑 $6\text{mm}\phi$ 的導銷，將 $1/2$ 吋寬的帶狀薄膜，以角度 $\theta = \pi/2 (\text{rad})$ ，拉力 $T1 = 200$ 克

五、發明說明 (ㄨ)

， 1000m/min的速度掃描後，對薄膜表面進行鋁蒸著，以微分干涉顯微鏡觀察擦傷支數、寬度、白粉發生狀態。完全未見擦傷、且幾無白粉發生者為◎，擦傷三支以下，且幾無白粉發生者為○，擦傷三支以上，寬度大，且發生大量白粉者為×。耐擦傷性以◎為宜，○在實用上無問題，可用。

茲就以下實施例具體說明本發明，惟本發明不限於此，自不待言。在下述實施例，NMP為N-甲基吡咯烷酮，TPC為對苯二甲醯氯，CTPC為2-氯化對苯二甲醯氯，PPDA為對苯二胺，CPA為2-氯化對苯二胺，DPE為3,4'-二氨基二苯醚。

實施例 1

於脫水之NMP溶解相當於85莫耳%的CPA和相當於15莫耳%的DPE，添加相當於98.5莫耳%的CTPC，攪拌2小時聚合後，以碳酸鋰中和。

另一方面，於另外脫水的NMP中，添加一次粒徑16nm的氧化矽20重量%，以超音波分散器分散10小時後過濾之。此無機顆粒溶液加於上述聚合物溶液，使無機顆粒佔聚合物的2重量%。

此聚合物溶液通過5μm短纖濾材後，保持70℃（在此溫度的溶液粘度為800泊）流延於表面為鏡面狀的100℃不銹鋼帶上，該鑄膜暫時保持保溫狀態，接著先以150℃，再以180℃的熱風，分別加熱一分鐘，使溶劑蒸發，得自行保形性薄膜，從帶上連續剝離。其次，將薄膜依

五、發明說明 (>>)

序導入保持 40℃ 設定 NMP 濃度差的複數水槽內，即從高濃度水槽朝向低濃度水槽，用水萃取殘存溶劑和中和生成的無機鹽。其間，在薄膜縱向延伸 1.2 倍。然後，以展布架進行水份乾燥和熱處理，得厚度 5 μm 的芳族聚醯胺薄膜。其間在 280℃，就薄膜橫向延伸 1.3 倍，於 250℃ 進行乾燥 1.5 分鐘和熱處理後，以 20℃ / 秒速度徐冷。

此薄膜的抗拉楊氏係數在縱向和橫向均為 1250 kg/mm²，強度 42 kg/mm²，伸長率 30%。再者，將此薄膜加工成磁帶，按前述方法評定結果如表 1 所示。測定 S/N 比，移動性和耐擦傷性，全部良好。

實施例 2

於 NMP 溶解相當於 100 莫耳 % 的 CPA 為芳族二胺成份，添加相當於 100 莫耳 % 的 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐，聚合物而得芳族聚醯胺酸。

按實施例 1 同樣方法，於此溶液添加預先分散於 NMP 的 TiO₂ (一次粒徑為 40nm)，佔聚合物的 1.2 重量 %。

然後，於此聚合物溶液添加觸媒，通過 5 μm 短纖濾材後，流延至 60℃ 表面為鏡面狀的不銹鋼帶上，該鑄模暫時保持保溫狀態，接著先以 120℃，再以 150℃ 熱風分別加熱 3 分鐘，使溶劑蒸發，得自行保形性薄膜，從帶上連續剝離。其次，將薄膜依序導入保持 40℃ 設定 NMP 濃度差的複數水槽內，即從高濃度水槽朝向低濃度水槽，用水萃取殘存溶劑，再於薄膜縱延伸 1.05 倍。然後，用展布架進行水份乾燥和熱處理，得 8 μm 的芳族聚醯亞胺

五、發明說明 (23)

薄膜。其間在 300°C ，於薄膜橫向延伸 1.1 倍，在 420°C 熱處理 5 分鐘，進行醯胺酸閉環反應後，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 速度徐冷。

此薄膜的抗拉楊氏係數在縱向和橫向均為 $820\text{kg}/\text{mm}^2$ ，強度 $35\text{kg}/\text{mm}^2$ ，伸長率 22%。此外，將此薄膜加工成磁帶以前述方法評定結果如表 1 所示。測定 S/N 比，移動性和耐擦傷性，全部良好。

實施例 3

於脫水 NMP 溶解相當於 90 莫耳 % 的 CPA 和相當於 10 莫耳 % 的 DPE，添加相當於 98.5 莫耳 % 的 CTPC，攪拌 2 小時加以聚合後，以碳酸鋰中和。

此溶液分成二份，其一按實施例 1 同樣方法，添加預先分散於 NMP 的氧化矽（一次粒徑 16nm ），佔聚合物的 2 重量 %（此原液稱原液 A，不含顆粒的原液稱原液 B）。

此聚合物溶液保持 70°C ，以三台壓出機供應至紡嘴，在紡嘴內積層為原液 A / 原液 B / 原液 A 三層，流延到表面為鏡面狀的 100°C 不銹鋼帶上。調節壓出量，在離帶上最遠層最後形成薄膜，使各層厚度為 $0.5\mu\text{m}$ ， $4.5\mu\text{m}$ ， $2\mu\text{m}$ ，總厚度為 $7\mu\text{m}$ 。此鑄膜暫時保持保溫狀態，接著先以 160°C ，再以 180°C 的熱風分別加熱 1 分鐘，使溶劑蒸發，得自行保形性薄膜，從帶上連續剝離。其次，將薄膜依序導入保持 40°C 設定 NMP 濃度差的複數水槽內。即從高濃度水槽到低濃度水槽，用水萃取殘存溶劑和中和生成的無機鹽。其間，在薄膜縱向延伸 1.2 倍

五、發明說明 (>4)

。然後，用展布架進行水份乾燥和熱處理，得厚 $7\mu\text{m}$ 的芳族聚醯胺薄膜，其間，在 280°C ，於薄膜橫向延伸 1.3 倍，在 250°C 乾燥 1.5 分鐘和進行熱處理後，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 速度冷卻。

此薄膜的抗拉楊氏係數在縱向和橫向均為 $1280\text{kg}/\text{mm}^2$ 強度 $42\text{kg}/\text{mm}^2$ ，伸長率 25%。再將此薄膜加工成磁帶。按前述方法評定結果如表 1 所示，顆粒濃度從表面 30nm 顯示極大後，徐降，至 580nm 附近大降至 0。測定 S/N 比，移動性和耐擦傷性，全部良好。

實施例 4

於脫水 NMP 溶解相當於 85 莫耳 % 的 CPA 和相當於 15 莫耳 % 的 DPE 添加相當於 99.5 莫耳 % 的 CTPC，攪拌 2 小時聚合後，用碳酸鋰中和。

其次，氧化矽不預先分散於 NMP，而以粉末原狀添加於聚合前溶液。

接著，除鑄膜先以 160°C 熱風加熱、乾燥以外，悉依實施例 1 同樣方法，得厚度 $5\mu\text{m}$ 的芳族聚醯胺薄膜。

此薄膜加工成磁帶，按前述方法評定結果如表 1 所示。顆粒的平均粒徑和相對標準偏差加大，與實施例 1 相較，表面較粗，S/N 比和耐擦傷性稍降，惟仍在實用範圍內。

比較例 1

按實施例 1 同樣方法，惟鑄膜改用 130°C 熱風加熱，乾燥 8 分鐘，得厚度 $5\mu\text{m}$ 的芳族聚醯胺薄膜。

五、發明說明(ㄡ)

將此薄膜加工成磁帶，按前述方法評定結果如表 1 所示。顆粒濃度高的層次過於偏向表面，部份顆粒幾乎外露，故表面粗糙，S/N 比大降。且耐擦傷性惡化。

比較例 2

於脫水 NMP 溶解相當於 85 莫耳 % 的 CPA 和相當於 15 莫耳 % 的 DPE，添加相當於 99.5 莫耳 % 的 CTPC，攪拌 2 小時聚合後，以碳酸鋰中和，和實施例 1 同樣添加顆粒。

其次，令聚合物溶液流延到常溫的不銹鋼帶上，鑄膜以 200℃ 熱風加熱 2 分鐘，餘按實施例 1 同樣方法，得 5 μ m 的芳族聚醯胺薄膜。

此薄膜加工成磁帶，按前述方法評定結果如表 1 所示。因顆粒偏在小，掃描性和刷刮性惡化。

比較例 3

於脫水 NMP 溶解相當於 45 莫耳 % 的 CPA，和相當於 45 莫耳 % 的 3,3'-二甲基聯苯胺，以及相當於 10 莫耳 % 的 DPE，添加相當於 98.5 莫耳 % 的 CTPC，攪拌 2 小時聚合後，以碳酸鋰中和。

其次，按實施例 1 同樣方法，添加預先分散於 NMP 的氧化矽（一次粒徑 16nm），佔聚合物的 2 重量 %。

此聚合物溶液通過 5 μ m 短纖濾材後，流延於表面為鏡面狀的筒上，就此導入水中。所得自行保形性薄膜從筒上連續剝離。用水萃取溶劑和中和生成的無機鹽。其中，薄膜在縱向延伸 1.2 倍。然後，用展布架進行水份乾燥和熱處理，得厚度 5 μ m 的芳族聚醯胺薄膜。其間，

五、發明說明 (26)

於 280℃，在薄膜橫向延伸 1.3 倍，於 200℃ 乾燥和熱處理 2 分鐘後，以 20℃ / 秒速度徐冷。

此薄膜加工成磁帶，按前述方法評定結果如表 1 所示。顆粒偏在小，故 S/N 比、移動性和耐擦傷性惡化。

比較例 4

於脫水 NMP 溶解相當於 40 莫耳 % 的 PPDA 和相當於 60 莫耳 % 的 DPE，添加相當於 98.5 莫耳 % 的 TPC，攪拌 2 小時聚合後，以碳酸鋰中和。

其次，按實施例 1 同樣方法，添加預先分散於 NMP 中的氧化矽（一次粒徑 16nm），佔聚合物的 2 重量 %。

此聚合物溶液通過 5 μ m 短纖濾材後，保持 60℃，流延於表面呈鏡面狀的常溫不銹鋼帶上，以 180℃ 熱風加熱 3 分鐘，使溶劑蒸發，得自行保形性薄膜，從帶上連續剝離。其次，將薄膜導入常溫水槽內，用水萃取殘存溶劑和中和生成的無機鹽。其間，在薄膜縱向延伸 1.4 倍。然後，用展布架進行水份乾燥和熱處理，得厚度 5 μ m 的芳族聚醯胺薄膜。其間在 280℃，於薄膜橫向延伸 1.5 倍，在 250℃ 進行乾燥和熱處理 1.5 分鐘，以 20℃ / 秒速度徐冷。

此薄膜的抗拉楊氏係數在縱向和橫向分別為 610 kg/mm² 和 690 kg/mm²，強度 30 kg/mm² 和 35 kg/mm² 伸長率 38% 和 31%。再者，此薄膜加工為磁帶，按前述方法評估結果，如表 1 所示。薄膜中顆粒偏在不充分，故移動性，耐削性不足。且 S/N 比未見改善。又因磁帶的楊氏係數

五、發明說明(27)

低，試驗後發現變形。

實施例 5

和實施例 1 同樣方法進行聚合，中和。另方面，於另行脫水的 NMP 中添加一次粒徑 25nm 的氧化矽 20 重量%，以高壓分散器和超音波分散器分散後過濾。將此無機顆粒溶液添加於溶液聚合前的上述聚合物溶液，使無機顆粒佔聚合物的 1.8 重量%。

此聚合物溶液通過 5 μ m 濾材後，保持 70°C，流延於表面呈鏡面狀的 100°C 不銹鋼帶上，該鑄膜的保溫時間為實施例 1 的加倍，先以 120°C 再以 180°C 熱風分別加熱 2 分鐘和 1 分鐘，使溶劑蒸發，得自行保形性薄膜，從帶上連續剝離。其次，將薄膜依序導入保持 40°C 設定 NMP 濃度差的複數水槽內，從高濃度水槽到低濃度水槽，用水萃取殘存溶劑和中和生成的無機鹽。再將薄膜加溫，在薄膜縱向延伸 1.2 倍，於 250°C 乾燥和熱處理 1.5 分鐘後，以 20°C / 秒速度徐冷。

此薄膜抗拉楊氏係數在縱向和橫向均為 1200 kg/mm²，強度 38 kg/mm² 伸長率 30%。再將此薄膜加工成磁帶，按前述方法評定結果如表 1 所示。測定 S/N 比，移動性和耐擦傷性均極良好。

實施例 6

於脫水之 NMP 溶解相當於 85 莫耳 % 的 CPA 和相當於 15 莫耳 % 的 DPE，添加相當於 100 莫耳 % 的 CTPC，攪拌 2 小時聚合後，以碳酸鋰中和。

五、發明說明 (28)

另方面，於另外脫水的 NMP 中，添加一次粒徑 25nm 的氧化矽 20 重量%，以超音波分散器分散 10 小時後過濾之。此無機顆粒溶液加於上述聚合物溶液，使無機顆粒佔聚合物的 2 重量%。

此聚合物溶液通過 5 μ m 短纖濾材後，保持 70°C 流延於表面為鏡面狀的 130°C 不銹鋼帶上，該鑄膜暫時保持保溫狀態，接著先以 150°C，再以 180°C 的熱風，分別加熱 1.5 鐘，使溶劑蒸發，得自行保形性薄膜，從帶上連續剝離。其次，將薄膜依序導入保持 40°C 設定 NMP 濃度差的複數水槽內，即從高濃度水槽朝向低濃度水槽，用水萃取殘存溶劑和中和生成的無機鹽。在薄膜縱向延伸 1.2 倍。然後，以展布架進行水份乾燥和熱處理，得厚度 11 μ m 的芳族聚醯胺薄膜。其間在 280°C，就薄膜橫向延伸 1.3 倍，於 250°C 進行乾燥 1.5 分鐘和熱處理後，以 20°C / 秒速度徐冷。

再者，將此薄膜加工成磁帶，按前述方法評定結果如表 1 所示。測定 S/N 比，移動性和耐擦傷性，移動性稍有懸念，其餘良好。

實施例 7

於脫水之 NMP 溶解相當於 45 莫耳 % 的 CPA 和相當於 45 莫耳 % 的 3,3'-二甲基聯苯胺，以及相當於 10 莫耳 % 的 DPE，添加相當於 99 莫耳 % 的 CTFC，攪拌 2 小時聚合後，以碳酸鋰中和。

另方面，於另外脫水的 NMP 中，添加一次粒徑 25nm 的

五、發明說明(29)

氧化矽 20 重量 %，以超音波分散器分散 10 小時後過濾之。此無機顆粒溶液加於上述聚合物溶液，使無機顆粒佔聚合物的 2 重量 %。

此聚合物溶液通過 $5\mu\text{m}$ 短纖濾材後，保持 70°C 流延於表面為鏡面狀的 60°C 不銹鋼帶上，該鑄膜暫時保持保溫狀態，接著將薄膜以承載於帶上的狀態依序導入保持 40°C 設定 NMP 濃度差的複數水槽內，即從高濃度水槽朝向低濃度水槽在最終水浴內，完全萃取溶劑和中和生成的無機鹽。在此狀態加溫，在薄膜縱向延伸 1.2 倍。然後，以展布架進行水份乾燥和熱處理，得厚度 $5\mu\text{m}$ 的芳族聚醯胺薄膜。其間在 280°C ，就薄膜橫向延伸 1.3 倍，於 250°C 進行乾燥 1.5 分鐘和熱處理後，以 $20^\circ\text{C}/\text{秒}$ 速度徐冷。

將此薄膜加工成磁帶，按前述方法評定結果如表 1 所示。測定 S/N 比，移動性和耐擦傷性良好，惟磁帶加工時的產率稍差。

比較例 5

以實施例 1 同樣方法聚合，中和。將此溶液對分，其一按實施例 1 同樣方法，添加預先分散於 NMP 中而一次粒徑 16nm 的氧化矽，佔聚合物的 2 重量 % (此原液稱原液 A，不含顆粒的原液為原液 B)。

此等聚合物溶液通過 $5\mu\text{m}$ 短纖濾材後，保持 70°C ，以三合壓出機供應至紡嘴，於紡嘴內積層為原液 A / 原液 B / 原液 A 三層，流延於表面為鏡面狀的 120°C 不銹鋼帶

五、發明說明(30)

。調節壓出量，決定從離帶最遠層起最終薄膜的各層厚度為 $1.2\mu\text{m}$ ， $4.0\mu\text{m}$ ， $1.8\mu\text{m}$ ，合計 $7\mu\text{m}$ 。此鑄膜暫時保持保溫狀態，接著先以 130°C 再以 170°C 分別加熱 2 分鐘和 1 分鐘，使溶劑蒸發，得自行保形性薄膜，從帶上連續剝離。其次，將薄膜依序導入保持 50°C 設定 NMP 濃度差的複數水槽內。從高濃度水槽至低濃度水槽，用水萃取殘存溶劑和中和生成的無機鹽。此時，薄膜在縱向延伸 1.2 倍。然後，以展布架進行水份乾燥和熱處理，得厚度 $7\mu\text{m}$ 的芳族聚醯胺薄膜。其間，在 280°C ，對薄膜橫向延伸 1.2 倍，於 250°C 乾燥加熱處理 1.5 分鐘，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 速度徐冷。

此外，將此薄膜加工成磁帶，按前述方法詳定結果如表 1 所示。可見粒大突部多，相對地突部密度本身不大，S/N 比，移動性和耐擦傷性均不能令人滿意。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3/)

表 1

	粒 子		粒子濃度				表 面 突 部			磁 帶 特 性		
	平均粒徑 (nm)	相對 標準偏差	dmax (nm)	$\frac{\rho(dmax)}{\rho(dmin)}$	$\frac{\rho(dmax)}{\rho(Dmax)}$	極小值 (註1)	h (nm)	σ/h	P _{1/2} (%)	S/N比 (dB)	移動性	耐 擦 傷 性
實施例1	180	0.52	40	9.0	2.5	有	40	0.57	9	+2.3	○	◎
實施例2	120	0.48	60	10.5	2.2	有	55	0.59	12	+2.1	○	◎
實施例3	180	0.54	30	∞ (註2)	1.8	無	35	0.57	7	+2.2	○	◎
實施例4	690	0.76	90	7.4	1.4	有	150	0.74	22	+0.3	○	○
實施例5	100	0.45	30	12.5	2.5	有	35	0.42	5	+2.7	○	◎
實施例6	160	0.52	30	9.5	1.1	有	50	0.59	15	+1.5	○~×	◎
實施例7	170	0.52	120	6.2	1.3	無	40	0.61	10	+1.7	○	○
比較例1	180	0.52	<10	15.6	2.5	有	110	0.58	7	-0.3	○	×
比較例2	180	0.53	100	2.2	1.1	無	25	0.57	17	+2.5	×	×
比較例3	190	0.52	320	1.8	1.1	無	135	0.73	25	-1.5	×	×
比較例4	200	0.54	120	2.1	1.5	有	40	0.68	27	-1.0	×	×
比較例5	180	0.53	10	120	2.7	無	75	0.74	29	-0.3	×	×

(註1) 有無從 dmax 至 1μm 厚度範圍內之粒子濃度的極小值。
 (註2) $\rho(d_{max})/\rho(d^*)=7.5$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

四、中文發明摘要(發明之名稱：

芳族聚醯胺及 / 或芳族聚醯亞胺薄膜

本案目的在於提供掃描性和耐刮性優良，做為磁性記錄媒體時 S / N 比良好之薄膜。

本案芳族聚醯胺和 / 或芳族聚醯亞胺薄膜之特徵為以芳族聚醯胺和 / 或芳族聚醯胺為主成份，在該成份含有顆粒，在該薄膜的至少一面，令顆粒濃度顯示最初極大值之深度為 d_{max} 比 d_{max} 深到離薄膜表面 $1\mu m$ 為止的範圍內，顆粒濃度顯示最小值或極小值之深度為 d_{min} ，比 d_{max} 更深的顆粒濃度分佈曲線之一次微分值顯示負變曲點之深度為 d'' ，各深度之顆粒濃度為 $\rho(d)$ 時，符合下式；

$$10nm \leq d_{max} \leq 300nm \quad (1)$$

$$3 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) \leq 100 \quad (2)$$

或

$$10nm \leq d_{max} \leq 300nm \quad (3)$$

$$3 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d'') \leq 100 \quad (4)$$

$$\rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) > 100 \quad (5)$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

芳族聚醯胺及 / 或芳族聚醯亞胺薄膜)

本案目的在於提供掃描性和耐刮性優良，做為磁性記錄媒體時 S / N 比良好之薄膜。

本案芳族聚醯胺和 / 或芳族聚醯亞胺薄膜之特徵為以芳族聚醯胺和 / 或芳族聚醯胺為主成份，在該成份含有顆粒，在該薄膜的至少一面，令顆粒濃度顯示最初極大值之深度為 d_{max} 比 d_{max} 深到離薄膜表面 $1\mu m$ 為止的範圍內，顆粒濃度顯示最小值或極小值之深度為 d_{min} ，比 d_{max} 更深的顆粒濃度分佈曲線之一次微分值顯示負變曲點之深度為 d'' ，各深度之顆粒濃度為 $\rho(d)$ 時，符合下式；

$$10nm \leq d_{max} \leq 300nm \quad (1)$$

$$3 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) \leq 100 \quad (2)$$

或

$$10nm \leq d_{max} \leq 300nm \quad (3)$$

$$3 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d'') \leq 100 \quad (4)$$

$$\rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) > 100 \quad (5)$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱: ARMOATIC POLYAMIDE AND/OR ARMOATIC
POLYIMIDE FILM)

The subject of this invention is to provide a film having good scanning property and scratch resistance, and having good S/N ratio when used as the magnetic recording medium. The armoatic polyamide and /or armoatic polyimide film of this invention comprising an armoatic polyamide and/or armoatic polyimide as main component, and being a film containing particles in said component, characterized in that, in at least one surface of said film, the depth expressing the initial maximum value of the particle concentration is defines as $d_{\max}$; the depth expressing the minimum value or the smallest value of the particle concentration in a range of 1 μm from the surface of the film and being deeper than $d_{\max}$ is defined as $d_{\min}$; the depth expressing the inflection point of the minus primary differential value in the particle concentration distribution curve and being deeper than $d_{\max}$ is defined as d'' ; the particle concentration in each depth is defined as $\rho(d)$; and the film satisfies following formula:

$$10\text{nm} \leq d_{\max} \leq 300\text{nm} \quad (1)$$

$$3 \leq \rho(d_{\max}) / \rho(d_{\min}) \leq 100 \quad (2)$$

or

$$10\text{nm} \leq d_{\max} \leq 300\text{nm} \quad (3)$$

$$3 \leq \rho(d_{\max}) / \rho(d'') \leq 100 \quad (4)$$

$$\rho(d_{\max}) / \rho(d_{\min}) > 100 \quad (5)$$

英文發明摘要 (發明之名稱: ARMOATIC POLYAMIDE AND/OR ARMOATIC
POLYIMIDE FILM)

The subject of this invention is to provide a film having good scanning property and scratch resistance, and having good S/N ratio when used as the magnetic recording medium. The armoatic polyamide and /or armoatic polyimide film of this invention comprising an armoatic polyamide and/or armoatic polyimide as main component, and being a film containing particles in said component, characterized in that, in at least one surface of said film, the depth expressing the initial maximum value of the particle concentration is defines as $d_{\max}$; the depth expressing the minimum value or the smallest value of the particle concentration in a range of 1 μm from the surface of the film and being deeper than $d_{\max}$ is defined as $d_{\min}$; the depth expressing the inflection point of the minus primary differential value in the particle concentration distribution curve and being deeper than $d_{\max}$ is defined as d'' ; the particle concentration in each depth is defined as $\rho(d)$; and the film satisfies following formula:

$$10\text{nm} \leq d_{\max} \leq 300\text{nm} \quad (1)$$

$$3 \leq \rho(d_{\max}) / \rho(d_{\min}) \leq 100 \quad (2)$$

or

$$10\text{nm} \leq d_{\max} \leq 300\text{nm} \quad (3)$$

$$3 \leq \rho(d_{\max}) / \rho(d'') \leq 100 \quad (4)$$

$$\rho(d_{\max}) / \rho(d_{\min}) > 100 \quad (5)$$

六、申請專利範圍

第 86102350 號「芳族聚醯胺及／或芳族聚醯亞胺薄膜」專利案

(89補正 2 次修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺薄膜，以芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺為主成份，在該成份中含有顆粒，其特徵為，在該薄膜至少一面，令顆粒濃度顯示最初極大值的深度為 d_{max} ，比 d_{max} 深到離薄膜表面 $1\mu m$ 為止的範圍內，顆粒濃度顯示最小值或極小值之深度為 d_{min} ，各深度的顆粒濃度為 $\rho(d)$ 時，可滿足下式者：

$$10nm \leq d_{max} \leq 300nm \quad (1)$$

$$3 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) \leq 100 \quad (2)$$

2. 一種芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺薄膜，以芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺為主成份，在該成份中含顆粒，其特徵為，在該薄膜至少一面，令顆粒濃度顯示最初極大值的深度為 d_{max} ，比 d_{max} 深到離薄膜表面 $1\mu m$ 為止的範圍內，顆粒濃度顯示最小值或極小值之深度為 d_{min} ，比 d_{max} 深而在顆粒濃度分佈曲線的一次微分值數示負變曲點的深度為 d'' (其中 d'' 的定義只在 $\rho(d)$ 為 $\rho(d_{max})$ 的 $4/5$ 深度至 d_{min} 之間)，各深度之顆粒濃度為 $\rho(d)$ 時，滿足下式者：

$$10nm \leq d_{max} \leq 300nm \quad (3)$$

$$3 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d'') \leq 100 \quad (4)$$

$$\rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) > 100 \quad (5)$$

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳族聚醯胺和／或芳

六、申請專利範圍

第 86102350 號「芳族聚醯胺及／或芳族聚醯亞胺薄膜」專利案

(89補正第 2 次修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺薄膜，以芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺為主成份，在該成份中含有顆粒，其特徵為，在該薄膜至少一面，令顆粒濃度顯示最初極大值的深度為 d_{max} ，比 d_{max} 深到離薄膜表面 $1\mu m$ 為止的範圍內，顆粒濃度顯示最小值或極小值之深度為 d_{min} ，各深度的顆粒濃度為 $\rho(d)$ 時，可滿足下式者：

$$10nm \leq d_{max} \leq 300nm \quad (1)$$

$$3 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) \leq 100 \quad (2)$$

2. 一種芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺薄膜，以芳族聚醯胺和／或芳族聚醯亞胺為主成份，在該成份中含顆粒，其特徵為，在該薄膜至少一面，令顆粒濃度顯示最初極大值的深度為 d_{max} ，比 d_{max} 深到離薄膜表面 $1\mu m$ 為止的範圍內，顆粒濃度顯示最小值或極小值之深度為 d_{min} ，比 d_{max} 深而在顆粒濃度分佈曲線的一次微分值數示負變曲點的深度為 d'' (其中 d'' 的定義只在 $\rho(d)$ 為 $\rho(d_{max})$ 的 $4/5$ 深度至 d_{min} 之間)，各深度之顆粒濃度為 $\rho(d)$ 時，滿足下式者：

$$10nm \leq d_{max} \leq 300nm \quad (3)$$

$$3 \leq \rho(d_{max}) / \rho(d'') \leq 100 \quad (4)$$

$$\rho(d_{max}) / \rho(d_{min}) > 100 \quad (5)$$

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳族聚醯胺和／或芳

六、申請專利範圍

族聚醯亞胺薄膜，其中薄膜所含顆粒之平均粒徑在 5nm 至 500nm 範圍且顆粒的粒徑分佈相對標準偏差在 0.7 以下者。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳族聚醯胺和 / 或芳族聚醯亞胺薄膜，其中在滿足式(1)和式(2)或式(3)至式(5)的面之內面令顆粒濃度顯示最初最大值的深度為 D_{max} 時(其中 D_{max} 在滿足式(1)和式(2)或式(3)至式(5)時，其定義為 $\rho(d_{max}) \geq \rho(D_{max})$ ，滿足下式者：

$$\rho(d_{max}) / \rho(D_{max}) \geq 1.2 \quad (6)$$

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳族聚醯胺和 / 或芳族聚醯亞胺薄膜，其中薄膜滿足式(1)和式(2)或式(3)至式(5)的至少一面，所形成表面突部的平均高度 h ，突部高度分佈的相對標準偏差 σ / h ，以及平均突部高度 h 1/3 以下高度的突部個數，佔有全部突部數之比例 $P_{1/3}$ 滿足下列者：

$$5nm \leq h \leq 100nm \quad (7)$$

$$\sigma / h \leq 0.7 \quad (8)$$

$$P_{1/3} \leq 20\%$$

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳族聚醯胺和 / 或芳族聚醯亞胺薄膜，其中薄膜滿足式(1)和式(2)或式(3)至式(5)的至少一面，從 d_{max} 到離薄膜表面 $1\mu m$ 為止的厚度範圍內。共有顆粒濃度極小值者。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳族聚醯胺和 / 或芳族聚醯亞胺薄膜，其中薄膜厚度在 $6.5\mu m$ 以下。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳族聚醯胺和 / 或芳族聚醯亞胺薄膜，其中該薄膜係單層構成或實質上單層構成者。