

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
G11B 5/71
G11B 5/704

(45) 공고일자 1996년04월25일
(11) 공고번호 특1996-0005446

(21) 출원번호	특 1991-0006225	(65) 공개번호	특 1991-0018983
(22) 출원일자	1991년04월18일	(43) 공개일자	1991년11월30일
(30) 우선권주장	102352/1990	1990년04월18일	일본(JP)
(71) 출원인	데이진 가부시끼가이샤 이다가끼 히로시 1996년04월25일		

(72) 발명자 가또오 스미오
일본국 도오교도 하찌오오지시 미나미오오사와 5-6-5-104
오오바 요시히로
일본국 가나가와켄 사가미하라시 가미미조 7-12-1
무로오까 히로후미
일본국 가나가와켄 사가미하라시 세이신 7-9-19
미노베 노부오
일본국 에히메켄 마쓰야마시 미나미요시다쵸 2901
가또오 히데오
일본국 가나가와켄 쓰쿠이군 시로야마쵸 와까바다이 5-6-1

(74) 대리인 이준구, 박해선

심사관 : 신양환 (책자공보 제4433호)

(54) 자기기록매체용 2축배향 폴리에스테르 필름

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

자기기록매체용 2축배향 폴리에스테르 필름

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 필름의 주행 마찰계수를 측정하는 장치의 개략도이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- 1 : 감아내는 릴 2 : 텐션콘트롤러
- 4 : 텐션 검출기(입구) 7 : 고정봉
- 10 : 텐션 검출기(출구) 13 : 감는 릴

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 자기 기록 매체용 2축배향 폴리에스테르 필름에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 특정한 특성을 갖는 알루미늄 입자 또는 콜로이드 실리카 입자와 내열성 고분자 입자를 함유하고, 이들 입자에 의하여 필름 표면에 형성된 돌기에 의하여 이활성(slipperiness), 내깎임성(shaving resistance), 내스크래치성(scratch resistance)이 개선된 자기기록매체용 2축배향 폴리에스테르 필름에 관한 것이다.

폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로 대표되는 2축배향 폴리에스테르 필름은, 그 뛰어난 물리적 화학적 특성 때문에, 자기기록 매체용, 즉 매체의 베이스 필름으로서 널리 사용되고 있다.

2축배향 폴리스테르 필름에 있어서, 그 이활성 및 내긱임성이 필름의 제조 공정 및 가공공정의 작업성의 좋고 나쁨, 나아가서는 그 제품품질을 좌우하는 커다란 요인이 되어 있다. 이들 성질이 불충분하면, 예를들어 2축배향 폴리에스테르 필름 표면에 자성층을 도포하여 자기 테이프로서 사용하는 경우에 코팅 롤러와 필름 표면과의 마찰이 심하고, 깎인 가루가 발생한다든가, 필름표면에 스크래치가 발생한다. 또 VTR 또는 데이터 카트리지를 자기테이프의 베이스 필름으로서 사용하는 경우에도, 이들 테이프를 카세트에 고속으로 감는 단계에서, 깎인 가루 및 스크래치가 발생하여, 신호의 결락(D/O)의 원인이 된다.

일반으로 필름의 이활성 및 내긱임성의 개량에는, 필름 표면에 요철을 부여함으로써 가이드 롤러 등과 필름 사이의 접촉면적을 감소시키는 방법이 채택되어 있고, 이러한 방법으로는 크게 나누어 (i) 필름원료로서 사용하는 폴리에스테르의 촉매 잔류물로 부터 불활성의 입자를 필름 표면에 침착시키는 방법과, (ii) 불활성 무기입자를 첨가시키는 방법이 사용되고 있다. 이들 원료 폴리에스테르 중의 미립자의 크기가 클수록 이활성의 개량효과가 큰 것이 일반적이지만, 자기테이프, 특히 비디오용과 같은 정밀용도에는 그 입자가 크다는 그 자체가 드롭아웃 등의 결점 발생원인이 될 수도 있기 때문에 필름 표면의 요철은 가능한한 미세할 필요가 있고, 상반되는 특성이 동시에 만족되어야 할 요구가 있는 것이 현실이다. 필름의 이활성을 개선하기 위한 종래 기술로서는 필름 기질로서 사용되는 폴리에스테르에 산화규소, 이산화티탄, 탄산칼슘, 탈크, 클레이 및 소성 카올린과 같은 무기입자를 첨가하는 방법(예, 일본국 특허 공개 제 57562/1979호 참고), 및 폴리에스테르 제조를 위한 중합계에 칼슘, 리튬 또는 인을 함유하는 미립자를 침착시키는 방법(예, 일본국 특허 공고 제32914/17호 참고)이 개시되어 있다.

필름 형성에 있어서, 폴리에스테르에 불용성인 상기 미립자는 필름 표면상에 돌기를 형성하여 필름의 이활성을 증가시킨다. 그러나, 미립자의 돌기를 부여하여 필름의 이활성을 개선하는 방법은 다른 한편 돌기가 필름표면의 평탄성을 해치는 결정적인 문제점을 발생시킨다. 비교적 큰 입자크기를 갖는 미립자 및 비교적 작은 입자 크기를 갖는 미립자를 조합하여 사용함으로써 평탄성과 이활성을 균형시키기 위한 시도가 수행되었다.

미합중국 특허 제3,821,156호에는 0.5~30 미크론의 평균입자 크기를 갖는 탄산 칼슘 0.02~0.1중량% 및 0.01~1.0미크론의 평균입자 크기를 갖는 실리카 또는 수화 알루미늄 실리케이트 0.01~0.5중량%를 조합하는 것이 개시되어 있다.

미합중국 특허 제3,884,870호에는 약 0.5~약 30미크론의 입자크기를 갖는 탄산칼슘, 소성 알루미늄 실리케이트, 수화 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 칼슘 실리케이트, 인산칼슘, 실리카, 알루미늄, 황산바륨, 마이카 및 규조토 등의 미세 비활성 입자 약 0.002~약 0.018중량% 및 약 0.01~약 1.0미크론의 입자크기를 갖는 실리카, 탄산칼슘, 소성 칼슘 실리케이트, 수화 칼슘 실리케이트, 인산칼슘, 알루미늄, 황산바륨, 황산마그네슘 및 규조토 등의 미세 비활성 입자 약 0.3~약 2.5중량%를 조합하는 것이 개시되어 있다.

미합중국 특허 제 3,980,611호에는 1.0미크론 미만, 1~2.5미크론, 그리고 2.5미크론 이상의 세 분류의 입자크기를 갖는 인산 칼슘 미립자를 조합하여, 총량이 5,000ppm을 넘지 않도록 폴리에스테르에 첨가하는 것이 개시되어 있다.

일본국 특허 공고 제41,648/1980호(공개 특허 공보 제71,154/1978호)에는 1.2~2.5미크론의 입자크기를 갖는 미립자 0.22~1.0중량% 및 1.8~10미크론의 입자 크기를 갖는 미립자 0.003~0.25중량%(상기 미립자는 주기율표 제II, III 및 IV족 원소의 산화물 또는 무기염이다)를 조합하는 것이 제안되어 있다.

일본국 특허 공고 제40,929/1980호(공개 특허 공보 제11,908/1977호)에는, 3~6미크론의 입자크기를 갖는 미세 비활성 무기입자 0.01~0.08중량% 및 1~2.5미크론의 입자크기를 갖는 미세 비활성 무기 입자 0.08~0.3중량%를, 상기 서로 다른 입자크기를 갖는 미립자의 총량이 0.1~0.4중량%이고, 보다 큰 입자의 보다 작은 입자에 대한 비율이 0.1~0.7이 되도록 조합하는 것이 개시되어 있다.

일본국 공개 특허 공보 제78,953/1977호에는 10~1,000미크론의 입자크기를 갖는 비활성 입자 0.01~0.5중량% 및 0.5~15미크론의 입자크기를 갖는 탄산칼슘 0.11~0.5중량%를 함유하는 2축배향 폴리에스테르 필름이 개시되어 있다. 상기 특허 문헌에는 10~1,000미크론의 입자크기를 갖는 비활성 입자로서 탄산칼슘 이외의 여러가지 무기 물질이 일반적인 상세한 설명이 나와되어 있으나, 10~1,000미크론의 입자크기를 갖는 미립자로서 통상적으로 입수 가능한 실리카 또는 클레이를 무기 물질로 사용하는 특정 실시예만이 기재되어 있다.

미합중국 특허 제4,761,327호에는 평균입경 0.3 내지 4 μ m의 실리콘 수지 입자 0.005 내지 1중량%와 0.01 내지 1 μ m의 평균입경을 가지며 이 평균 입경이 상기 실리콘 수지 입자의 평균입경 보다도 작은 불활성 입자 0.005 내지 1중량%를 함유하는 2축배향 폴리에스테르 필름이 개시되어 있다.

그런데 최근, 코스트다운을 목적으로 하여 카세트내, 특히 VTR 카세트내에 고정된 가이드 포스트에 종래의 표면을 충분히 마무리한 금속가이드 대신, 표면을 충분히 마무리하지 않은 금속 가이드 또는 플라스틱 가이드를 사용하는 경우가 많아지고 있다. 그러나, 이들 가이드 포스트는 그 표면이 극히 거칠고, 따라서 백코트를 부여하지 않은 자기 테이프의 경우에 종래 필름의 이활성, 깎임성을 향상시키는 기술을 적용할 때, 테이프를 카세트에 고속으로 감는 공정에 있어서 깎인 가루 및 스크래치가 발생하고, D/O레벨이 높아지므로, 이러한 상태의 개선이 요구되고 있다.

본 발명의 목적은 이활성이 뛰어나며, 표면이 충분히 마무리된 금속 가이드는 물론이고, 표면을 충분히 마무리하지 않은 금속 가이드 또는 플라스틱 가이드를 사용한 카세트에서의 자기테이프의 고속 감기에 있어서도 뛰어난 내긱임성 및 내스크래치성을 갖는 자기기록 매체용 2축배향 폴리에스테르 필름을 제공함에 있다.

본 발명에 의하면 상기 목적은, 2축배향된 폴리에스테르 필름하고, 이 필름은 (1) 평균 입경 0.3 내

지 1.5 μm 의 내열성 고분자 입자를 폴리에스테르에 대해서 0.001 내지 0.5중량% 및 (II) 독립존재율 80%이상, 평균입경 0.06 내지 0.2 μm 의 알루미나 입자를 폴리에스테르에 대해서 0.05 내지 1.0중량% 및/또는 독립존재율 80이상, 평균 입경 0.03 μm 이하의 콜로이달 실리카 입자를 폴리에스테르에 대해서 0.05 내지 2.0중량% 함유하고, 이들 입자에 의하여 필름 표면에 형성된 돌기의 높이(x : μm)가 0.05 μm 이상이고 돌기의 수(y : 개/ mm^2)가 30개/ mm^2 이상의 범위에 있어서의 분포곡선이 하기식(A)-11.4x+

$$4 \langle \log y \rangle < -10.0x+5 \dots \dots (A)$$

[여기에서 x는 기준 레벨에서의 높이(μm)이고, y는 높이 x에서 기준 레벨에 평행으로 절단된 때에 계수되는 돌기의 수(개/ mm^2)임을 만족하고, 필름의 주행 마찰계수의 변화($\Delta \mu\text{k}$)가 0.15 미만인 것을 특징으로 하는 자기기록매체용 2축배향 폴리에스테르 필름으로 달성된다.

본 발명의 또 다른 목적 및 이점은, 이하의 설명으로 명백해질 것이다.

본 발명에 있어서의 폴리에스테르란, 방향족 디카르복실산을 주요 산성분으로 하고 지방족 글리콜을 주요 글리콜 성분으로 하는 폴리에스테르이다. 이 폴리에스테르는 실질적으로 선상이고, 필름 형성 상 특히 용융 성형에 의한 필름 성형성을 갖는다. 방향족 디카르복실산으로는, 예를들면 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 이소프탈산, 디페녹시에탄디카르복실산, 디페닐디카르복실산, 디페닐에테르디카르복실산, 디페닐술폰디카르복실산, 디페닐케톤디카르복실산, 안트라센디카르복실산 등을 들 수 있다. 지방족 글리콜로서는, 예를들면 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 펜타메틸렌 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜 및 데카메틸렌글리콜 등과 같은 탄소수 2 내지 10의 폴리메틸렌글리콜 혹은 시클로hex산디메탄올과 같은 지방족고리형디올 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서의 상기 폴리에스테르중에서 알킬렌 테레프탈레이트 및 또는 알킬렌나프탈레이트를 주된 구성성분으로 하는 폴리에스테르가 바람직하게 사용된다. 이 폴리에스테르중에서도 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸렌 -2, 6- 나프탈레이트, 디카르복실산 성분전체의 80몰% 이상의 테레프탈산 및 또는 2, 6- 나프탈렌디카르복실산이며, 글리콜성분 전체의 80몰% 이상이 에틸렌글리콜인 공중합체가 바람직하다. 이때 산성분 전체의 20몰% 이하는 테레프탈산 및 또는 2, 6- 나프탈렌디카르복실산 이외의 상기 방향족 디카르복실산일 수 있고, 또 예를들면 아디핀산, 세바신산 등과 같은 지방족 디카르복실산 : 시클로hex산 -1, 4- 디카르복실산과 같은 지방족 디카르복실산등일 수 있다. 또 글리콜 성분 전체의 20몰% 이하는 에틸렌 글리콜 이외의 상기 글리콜일 수 있고, 또 예를 들면 하이드로 퀴논, 레조르시놀 또는 2, 2- 비스(4- 히드록시페닐) 프로판 등과 같은 방향족 디올; 1,4- 디히드록시디 메틸벤젠과 같은 방향고리를 갖는 지방족 디올; 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테라메틸렌글리콜 등과 같은 폴리알킬렌 글리콜(폴리옥시알킬렌글리콜)등일 수 도 있다.

또, 본 발명에 있어서의 폴리에스테르에는, 예를들면, 히드록시 방향족산과 같은 방향족 옥시산, w-히드록시카프론산 등과 같은 지방산 옥시산 등의 옥시카르복실산에서 유래하는 성분을, 디카르복실산 성분 및 옥시카르복실산 성분의 총량에 대해서 20몰% 이하로 공중합 또는 결합한 것도 포함된다.

또한 본 발명에 있어서의 폴리에스테르에는 실질적으로 선상인 범위의 양, 예를들면 산성분 전체에 대해서 2몰% 이하의 양으로, 3관능 이상의 폴리카르복실산 또는 폴리히드록시 화합물, 예를들면 트리멜리트산, 펜타에리트릴 등을 공중합한 것도 포함된다.

본 발명에 있어서의 폴리에스테르는, 그 자체 공지이며, 또한 그 자체 공지의 방법으로 제조할 수 있다.

상기 폴리에스테르로서는 α - 폴로로페놀 중의 용액으로서 35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하여 구한 고유점도가 약 0.4 내지 약 0.9인 것이 바람직하다.

본 발명의 2축배향 폴리에스테르 필름은, 그 표면에 다수의 미세돌기를 갖는다. 이들 미세한 돌기는 폴리에스테르중에 분산하여 함유되는 다수의 실질적으로 불활성인 내열성 고분자 입자와 알루미나 입자 및 또는 콜로이달 실리카입자에서 유래된다.

본 발명에 있어서의 이들 입자에 의하여 필름표면에 형성되는 돌기의 높이(x : μm)가 0.05 μm 이고, 이상이고 돌기의 수(y : 개/ mm^2)이 30개/ mm^2 이상의 범위에 있어서의 분포곡선이 하기식(A)를 만족 할 것이 필요하다.

$$-11.4x+4 \langle \log y \rangle < -10.0x+5 \dots \dots (A)$$

[여기에서, x는 기준 레벨에서의 높이(μm)이며, y는 높이 x에서 기준 레벨에 평행으로 절단했을 때에 계수되는 돌기의 수(개/ mm^2)이다]

돌기 분포곡선이 상기식(A)를 만족하지 않으면 백코드를 부여하지 않은 채 필름을 자기 테이프로서 사용할 경우 주행이 불충분하게 되기도 하고, 자성층을 부여해도 대돌기의 존재에 의하여 자성층면 이 거칠어지고, 이 때문에 전기자기변환 특성이 불충분하게되므로, 자기기록매체용의 필름으로서의 바람직 하지 않다.

본 발명에 있어서 표면돌기 형성을 위하여 사용하는 내열성 고분자 입자는 질소가스 분위기하에서의 5% 가열 감량온도가 310 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 나아가서는 330 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 특히 350 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 것이 바람직하다. 이러한 입자의 예로서는 실리콘 수지입자, 가교 아크릴수지입자, 가교폴리스티렌입자, 가교폴리에스테르입자, 테플론입자, 폴리이미드입자 등을 들 수 있다. 그중에서도 실리콘 수지입자가 바람직하다.

내열성 고분자 입자는 또한 균입경이 0.3 내지 1.5 μm 인 것이고, 이 양은 폴리에스테르에 대해서 0.001 내지 0.5중량%이다. 바람직한 평균입경은 0.5 내지 1.0 μm 이며, 바람직한 함량은 0.005 내지 0.3중량%이다. 내열성 고분자 입자의 평균입경이 0.3 μm 미만에서는 형성되는 돌기의 높이가 불충분하며, 얻어지는 필름의 이활성이 불충분하게 된다. 한편, 평균입경이 1.5 μm 를 초과하면 형성되는 돌기

의 높이가 지나치게 커지고, 자기기록 매체용으로 사용하기에는 필름표면이 지나치게 거칠어지므로 바람직하지 않다. 또, 내열성 고분자 입자의 첨가함량이 0.001중량% 미만에서는 형성되는 돌기수가 부족하고 이활성이 불충분하게 되며, 한편, 첨가함유량이 0.5중량%를 초과하면 필름 표면이 지나치게 거칠어지므로, 자기기록 매체용으로 적합하지 않다.

내열성 고분자 입자는 또한, 그 형상이 구상 비슷하며, 입도분포가 샤프한 것이 바람직하고, 특히 체적형상계수(f), 입도분포비(γ)가 각각 하기식 B, 하기식 (C)를 만족하는 것이 바람직하다.

$$0.4 < f < \pi / b \dots \dots \dots (B)$$

[여기에서, $f = V/D^3$ 이고, V는 입자 1개당의 평균체적(μm^3)이며, D는 입자의 평균 최대입경(μm)이다.]

$$1 < \gamma < 1.4 \dots \dots \dots (C)$$

[여기에서, $\gamma = D_{25}/D_{75}$ 이며, D_{25} , D_{75} 는 각각 입자의 적산 중량이 25%, 75%인때의 평균 입경(μm)이다.]

본 발명에 있어서는, 상기 내열성 고분자 입자와 조합하여 알루미늄 입자 및 또는 콜로이드 실리카 입자를 사용하며, 이들의 입자는 필름표면에서 내열성 고분자에 의하여 형성되는 높은 돌기 사이에 미세한 돌기를 형성한다. 이 미세돌기의 존재에 의하여, 표면을 충분히 마무리 하지않은 금속가이드 또는 플라스틱가이드와의 접촉에 있어서도, 필름 소재 표면 부분의 마찰계수가 저하하고, 내열성 고분자 입자에 의하여 형성되는 높은 돌기와 함께 뛰어난 내긱임성 및 내스크래치성을 발휘하는 것이라고 생각된다.

본 발명에서 사용하는 알루미늄 입자는 필름속에서의 독립존재율이 80% 이상인 특성을 가지며, 또한 평균입경이 0.06 내지 0.2 μm , 바람직하게는 0.06 내지 0.15 μm 인 것이다. 이 양은 폴리에스테르에 대해서 0.05 내지 1.0중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.5중량%이다. 알루미늄 입자의 평균입경이 0.06 μm 미만에서는 소재 표면부분에 형성되는 돌기가 작아지고, 마찰계수 저하가 불충분하게 되고, 한편 0.2 μm 를 초과하면 형성되는 돌기가 지나치게 커지고, 가이드와의 고속에서의 접촉시의 깎임성이 악화되므로 바람직하지 않다. 또 알루미늄 입자의 첨가량이 0.05중량% 미만에서는 소재 표면에 형성되는 돌기수가 불충분하고 내긱임성, 내스크래치성의 개량을 바랄 수 없으며, 한편 1.0중량%를 초과하면 소재 표면 부분에서 알루미늄 입자 돌기의 중첩이 발생하여, 내긱임성이 악화한다. 또한 알루미늄 입자의 80%이상 이 필름중에서 독립되어 있는 것도 중요하며, 이것을 만족시키지 않으면 내긱임성이 악화한다.

알루미늄 입자는 모오스 경도가 8미만의 γ -형 결정체 입자임이 바람직하다. 모오스 경도가 9인 α -형의 결정성 알루미늄 입자를 사용한 경우에는 첨가 조건에 따라서 상이하기는 하지만, 자기테이프 등의 제조공정에서 장시간 런닝되었을 때 첨가입자가 지나치게 굳어서 공정내의 롤통에 상처를 내는 일도 있으며, 자기 테이프 등의 주행시 첫 카세트에 감을때에 금속가이드측을 상처입히고, 깎인가루의 발생 및 베이스 스크래치의 원인이 되는 경우가 있다.

또, 본 발명에서 사용하는 콜로이드 실리카 입자는 필름중에서 독립 존재율이 80%이상인 특성을 가지며, 또한 평균입경이 0.3 μm 이하, 바람직하게는 0.04 내지 0.2 μm 인 것이다. 이 양은 폴리에스테르에 대해서 0.05 내지 20중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.8중량%이다. 콜로이드 실리카 입자의 평균입경이 0.3 μm 를 초과하면 형성되는 돌기가 지나치게 커져서, 가이드와의 고속에서의 접촉시의 깎임성이 악화되어, 바람직하지 않다. 또, 콜로이드 실리카 입자의 첨가량이 0.05중량% 미만에서는 소재 표면에 형성되는 돌기수가 불충분하고 내긱임성, 내스크래치성의 개량을 바랄 수 없으며, 한편 2.0 중량%를 초과하면, 소재 표면 부분에서 콜로이드 실리카 입자 돌기의 중첩이 발생하여 내긱임성이 악화한다. 또한 콜로이드 실리카 입자의 80% 이상이 필름중에서 독립되어 있는 것도 중요하며, 이것을 만족시키지 않으면 내긱임성이 악화된다.

콜로이드 실리카 입자는 또한 분체 중량비 100 내지 300ppm의 Na원소를 함유하는 것이 바람직하다. Na함량이 상기 범위외가 되면 내스크래치성의 개량 효과가 저하하거나, 필름중에서의 입자의 독립존재율이 저하하고, 깎임성이 악화되기 쉽다.

상기 범위의 Na원소를 함유하는 콜로이드 실리카의 제법에 관해서는 규산나트륨을 출발원료로서 투석법, 전기분해법, 염석출법, 이온교환수지법 등에 의하여 활성 실리카졸을 만들고, 이어서 중합하는 방법이 있지만, 얻어지는 입자의 균일성에서 이온 교환수지-중합 가장 바람직하다.

본 발명에서는 알루미늄 입자와 콜로이드 실리카 입자간의 평균 입경, 첨가량 등이 상이하지만, 이것은 입자의 경도, 형성 등의 차에 의하여, 입자로 형성되는 돌기의 형상, 강도 등이 상이하기 때문으로 생각된다.

본 발명에 있어서, 독립존재율이 80% 이상의 알루미늄 입자 또는 콜로이드 실리카 입자는, 예를들면 원료 미립자를 글리콜, 특히 에틸렌 글리콜에 분산시킨후, 샌드그라인더 등의 해쇄기로 처리하고, 그후 다시 고속 원심분급처리를 실시하고, 응집입자를 제거함으로써 얻을 수 있지만 이때 얻어지는 분체슬러리의 농도를 10중량% 이하, 더욱이는 5중량% 이하로하여 해쇄, 분급처리를 하는 것이 입자의 독립 존재율 보다 높게 되어 바람직하다. 또한, 얻어진 분체 슬러리를 마스터 폴리메스테르의 중합전 또는 중합중에 반응용기에 첨가하고, 그 슬러리를 반응 혼합물 또는 생성된 중합체와 함께 긴밀히 혼합하는 것이 바람직하다. 이와같이 하여 얻어진 마스터 폴리메스테르(펠릿)를 다시 고질단력을 갖는 2축 스크류형의 혼련기 또는 압출기로 용융혼련하는 것은 중합체중의 입자의 분산성 및 독립존재율을 높이므로 특히 바람직하다.

본 발명의 2축배향 폴리메스테르 필름을 제조할 때에 내열성 고분자 입자를 폴리메스테르와 긴밀하게 혼합하기 위해서는 내열성 고분자 입자를 폴리메스테르의 중합전 또는 중합중에 반응용기에 첨가하거나 이 반응용기중에서 중합종료후 펠릿화할때에 첨가하여 압출기중에서 혹은 시트상으로 용융압출할 때에 첨가한 다음, 압출기중에서 이 폴리메스테르와 충분히 혼련하면 좋다. 또, 알루미늄 입자 및 또는 콜로이드 실리카 입자는, 상술한 미립자 슬러리를 폴리메스테르의 중합시에 사용함으로써

이 폴리에스테르와 충분히 혼련해도 좋지만, 상술한 마스터 펠릿을 사용하여 시트상으로 용융압출할 때에 압출기중에서 이 폴리에스테르와 충분히 혼련하는 것이 바람직하다. 또한 이 마스터 펠릿 방식은 내열성 고분자 입자에 대해서도 바람직하게 적용될 수 있다.

본 발명의 2축배향 폴리에스테르 필름은 또한 주행마찰계수의 변화($\Delta \mu k$)가 0.15미만일 필요가 있다. 이 주행마찰계수의 변화(Δk)는, 제1도에 나타내는 주행마찰계수 측정장치에 필름을 50회 반복 시켰을 때의 주행마찰 계수의 변화이고, 하기식

$$\Delta k = \mu k_{50} - \mu k_1$$

[여기에서, μk_{50} 은 주행 50회째의 마찰계수이고, 그리고 μk_1 은 주행 1회째의 마찰계수이다.]으로부터 구해진다. 주행마찰계수의 변화($\Delta \mu k$)가 0.15이상이면, 반복 사용으로 마찰계수가 지나치게 높아져서, 각인가루가 발생되어 주행정지의 문제를 일으키게 된다. 주행 50회째의 마찰계수(μk_{50})는 0.38이하, 더욱이는 0.33이하임이 바람직하다.

본 발명의 2축배향 폴리에스테르 필름은, 또 그 표면 조도 Ra가 8 내지 25나노미터(nm), 더욱이는 10 내지 20nm임이 주행마찰·특성 및 자기기록 매체로서 사용할때의 전기자기변환 특성의 면에서 보다 바람직하다.

본 발명의 2축배향 폴리에스테르 필름은, 예를들면, 융점(T_m : °C) 내지 (T_m+70)°C의 온도에서 폴리에스테르를 용융성형하여 고유점도 0.35 내지 0.9dl/g의 미연신 필름을 얻고, 이 미연신 필름을 1축 방향(세로 방향 또는 가로 방향)으로 (T_g-10) 내지 (T_g+70)°C의 온도(단, T_g : 폴리에스테르의 유리전이 온도)에서 2.5 내지 5.0배의 배율로 연신하고, 이어서 상기 연신 방향과 직각방향(첫번째 연신이 세로방향의 경우에는, 두번째 연신은 가로 방향이 됨)으로 T_g (°C)~(T_g+70)°C의 온도에서 2.5 내지 5.0배의 배율로 연신함으로써 제조될 수 있다. 이 경우에, 연적 연신배율은 9 내지 22배, 더욱이는 12 내지 22배로 하는 것이 바람직하다. 연신 수단은 동시 2축연신, 연차 2축연신 어느것도 좋다.

또한, 2축배향 필름은, (T_g+70)°C 내지 T_m (°C)의 온도에서 열고정할 수 있다. 예를들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 관해서는 190 내지 230°C에서 열고정하는 것이 바람직하다. 열고성 시간은 예를들면 1 내지 60초이다.

본 발명의 2축배향 폴리에스테르 필름은, 이활성이 뛰어남과 동시에, 표면을 충분히 마무리하지 않은 금속 가이드 또는 플라스틱 가이드와 접촉주행해도 뛰어난 내긱임성 및 내스크래치성을 가지므로 자기기록 매체용, 특히 VTR용 자기테이프의 베이스 필름으로서 극히 유용하다.

또한 본 발명에 있어서의 여러가지의 물성치 및 특성은 이하와 같이 하여 측정 및 정의된다.

(1) 입자의 평균 입경(d)

시마즈제작소제 CP-50형 원심 입자크기 분석기(Centrifugal Particle Size Analyser)를 사용하여 측정한다. 얻어진 원심침강 곡선을 토대로 산출된 각 입경의 입자와 그 존재량과의 적산 곡선에서, 50 매스 퍼센트에 해당하는 입경을 판독하고, 이치를 상기 평균 입경으로 한다(서적「입도측정기술」, 일간 공업신문사 발행, 1975년, 242 내지 247면 참조).

(2) 입자의 입도 분포비(γ)

입자의 평균입경의 측정에 있어서 얻어진 원심 침강곡선을 토대로, 각 입경의 입자와 그 존재량과의 적산 곡선을 산출하여 입경이 큰쪽으로 부터 적산한 입자의 적산 중량이 25%에 해당하는 입경(D_{25})과, 입자의 적산 중량이 75%에 해당하는 입경(D_{75})을 판독하고, 전자의 값을 후자의 값으로 나누어(D_{25}/D_{75}), 각각의 입자의 입도 분포비(γ)을 산출한다.

(3) 필름의 주행마찰계수(μk)

제1도에 나타낸 장치를 사용하여 하기와 같이 하여 측정한다. 제1도중, 1은 감아내는 롤, 2는 텐션 컨트롤러, 3, 5, 6, 8; 9 및 11은 프리롤러, 4는 텐션검출기(입구), 7은 스테인레스강 SUS 304계의 고정봉(외경 5mm ϕ , 표면 조도 Ra=0.02 μm), 10은 텐션 검출기(출구), 12는 가이드 롤러, 13은 감는 롤을 각각 나타낸다. 온도 20°C, 습도 60%의 환경에서, 나비 1/2인치로 재단한 필름을 7의 고정봉에 각도 $\theta=(152/181)\pi$ 라디얼(152°)로 접촉시켜서 매분 200cm의 속도로 이동(마찰)시킨다. 입구 텐션 T_1 이 35g이 되도록 텐션 컨트롤러(2)를 조정할때의 출구텐션(T_2 : g)을, 필름이 90cm 주행한 후에 출구텐션 검출기로 검출하고, 하기식으로 주행마찰계수 μk 를 산출한다.

$$\mu k = (2.303/\theta) \log (T_2/T_1)$$

$$= 0.868 \log (T_2/35)$$

(4) 필름의 주행 마찰계수의 변화($\Delta \mu k$)

상기 (3)의 주행마찰계수를 측정하는 장치를 사용하여 필름의 이동속도를 2m/분으로 하여 10m길이의 필름을 50회 반복하여 주행시킨다. 그때의 1회째의 마찰계수를 μk_1 , 50회째의 마찰계수를 μk_{50} 으로 하기식에 의하여 $\Delta \mu k$ 를 산출한다.

$$\Delta \mu k = \mu k_{50} - \mu k_1$$

(5) 필름의 표면 조도(Ra)

Ra(중심선 평균 조도)는 JIS B0601에 준해서 산출한다. 도오교 정밀사(주)제의 측정식 또는 표면 조도계(SURFCOM3B)를 사용하고, 침의 반경 2 μ , 하중 0.07g의 조건하에 차트(필름표면 조도곡선)을 그리게 하고, 얻어진 필름표면 조도곡선에서 그 중심선의 방향으로 측정길이 L의 부분을 발체하고, 이 발체부분의 중심선을 X축으로 하고, 세로의 방향을 Y축으로 하고, 조도곡선 y=f(x)로 나타냈을 때, 다음의 식으로 주어지는 치(Ra : μ m)를 필름표면의 표면조도로서 정의한다.

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

본 발명에서는, 기준길이를 0.25mm로 하고 8개 측정하여, 값이 큰쪽에서 3개를 제외한 5개의 평균치로써 Ra를 나타낸다.

(6) 필름 표면의 돌기분포

고사카 연구소 3차원 조도계(SE-30K)를 사용하여 침경 2 μ mR, 침압 30mg, 측정길이 1mm, 표본 피치 2 μ m, 카세트 오프 0.25mm, 세로방향 확대 배율 2만배, 가로방향 확대배율 200배, 주사개수 150개의 조건으로 필름표면의 돌기의 프로파일을 3차원적(입체적)으로 투영시킨다.

그 프로파일을 필름의 두께 방향과 직각방향의 평면에서 절단한 경우에, 각 돌기의 프로파일의 단면적의 합계가, 필름의 측정영역의 면적의 70%가 되는 평면을 기준레벨(0레벨)로 하고, 그 기준레벨의 평면과 평행으로 돌기의 높이 방향으로 거리 x 만큼 떨어진 평면에서 절단했을 때에 절단되는 돌기의 수를 y로 한다. X를 순차 증가 또는 감소시켜, 그때의 y의 수를 판독, 그래프에 플롯함으로써, 돌기분포곡선을 그린다.

(7) 체적형상 계수(f)

주사형 전자 현미경에 의하여 입자의 사진을 예를들면 5000배로 10시야 촬영하고, 예를들면 화상해석처리장치 루젝스 500(닛뽕레귤레이터제)를 사용하고, 최대경의 평균치를 각시야마다 측정하고, 다시 10시야의 평균치를 구하여 D로 한다.

측정법의 상기(1)에서 구한 입자의 평균입경 d에서, 입자의 평균체적{ $V=(\pi/6)d^3$ }을 구하고, 형상계수 f를 다음식으로 산출한다.

$$f = V/D^3$$

식중, V는 입자 1개당의 평균체적(μ m³), D는 입자의 평균 최대입경(μ m)를 나타낸다.

(8) 입자의 독립존재율

필름형성하여 얻어진 2축배향 폴리에스테르 필름을 주사형 전자 현미경을 시료대에 고정하고, JEOL 사제 스파터링 장치(JEC-1100형 이온 스파터링 장치)를 사용하여, 필름 표면을 하기 조건으로 이온 부식 처리를 실시한다. 벨자(bell jar)내에 상기 시료대를 설치하고, 약 10⁻³ Torr의 진공상태까지 진공도를 올리고 전압 0.25kV, 전류 12.5mA에서 약 10분간 이온부식을 실시한다. 다시 같은 장치로 필름 표면에 금 스파터링을 실시하고, 약 200Å 정도의 금박막층을 형성하고, 주사형 전자현미경을 사용하여 2만배의 배율로 측정을 한다. 측정은 랜덤으로 약 100시야에 대하여 실시하고, 총확인 입자수 a 및 응집바리 입자수 b(막형성시의 연신응력에 의하여 근접입자간 전폭에 걸쳐서 보이드 발생을 수반하는 것)를 구하고 하기식에 의하여 입자의 독립존재율을 구한다.

$$\text{입자의 독립존재율} = \frac{a-b}{a} \times 100$$

(9) 깎임성 및 스크래치성

필름 주행마찰계수의 측정에 사용한 제1도와 동일한 장치에 있어서, 7의 스테인레스강 SUS 304제 고정봉 대신에 SUS 소결판을 원기동꼴로 구부린 6 ϕ 의 고정봉으로 표면조도 Ra가 0.15 μ m인것 및 다이이찌 정공사제 카아본 블랙함유 폴리야세탈의 6 ϕ 테이프 가이드를 사용하고, 각도를 30도로 하고 매분 300m의 속도로 입구 장력이 50g/1/2 인치가 되도록 하여 200m 주행시킨다.

주행후에 가이드 상태로 부착된 깎인가루 및 주행후 테이프의 스크래치를 평가한다.

<깎인가루 판정>

- ◎ 깎인가루가 전혀 보임 않는다.
- 약간의 깎인가루가 보인다.
- △ 깎인가루의 존재가 얼핏보아 알 수 있다.
- X 깎인가루가 심하게 부착되어 있다.

<스크래치 판정>

- ◎ 스크래치가 전혀 보이지 않는다.

○ 1 내지 5개의 스크래치가 보인다.

△ 6 내지 15개의 스크래치가 보인다.

X 16개 이상의 스크래치가 보인다.

(10) 콜로이달 실리카 미립자 중의 Na 함량

콜로이달 실리카 미립자를 플루오르화 수소산을 사용하여 완전히 용해하고 원자 흡광법에 의하여 Na를 정량하고, 분체중의 Na함유량을 구한다.

[실시에]

이하, 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 설명한다.

[실시에 1, 2 및 비교예 1 내지 4]

디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜을, 에스테르 교환촉매로서 초산망간을, 중합촉매로서 3산화 안티몬을, 안정제로서 아인산을, 또한 윤활제로서 제1표에 나타내는 첨가입자를 첨가하여 상법에 의하여 공중합하여, 고유점도(오르토클로로페놀, 35℃) 0.62의 폴리에틸렌테레프탈레이트를 얻었다.

이 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 펠릿을 170℃에서 3시간 건조후 압출기 호퍼에 공급하고, 용융온도 280 내지 300℃에서 용융하고, 이 용융 중합체를 1mm의 슬릿상 다이를 통해서 표면 마무리 0.3s정도, 표면온도 20℃의 회전냉각 드럼상에 압출하여, 200μm의 미연신필름을 얻었다.

이와 같이 하여 얻어진 미연신필름을 예열하고, 다시 저속 및 고속의 롤 사이에서 15mm 윗쪽에서 부터 900℃의 표면 온도를 갖는 IR히터 1개로 가열하고 3.6배로 연신하고, 급냉하고 이어서 스텐터에 공급하고, 105℃에서 가로 방향으로 3.9배 연신했다. 얻어진 2축배향 필름을 205℃의 온도에서 5초간 열고정하여, 두께 14.2μm의 열고정 2축배향 필름을 얻었다.

이와같이 하여 얻어진 14.2μm의 2축배향 폴리에스테르 필름의 특성을 제1표에 나타낸다.

또한, 얻어진 필름의 돌기분포 곡선을 조사한 바, 실시예 1, 2의 것 및 비교예 1, 2, 4의 것은 하기 (A)식을 만족시키고 있지만, 비교예 3의 것은 돌기의 수 $y(\text{개}/\text{mm}^2)$ 가 $\log y < -10.0x + 5$ 의 관계를 규정범 위전체에 대해서는 만족시키고 있지 않았다.

$$-11.4x + 4 < \log y < -10.0x + 5 \dots \dots \dots (A)$$

[실시에 3, 4 및 비교예 5 내지 8]

디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜을, 에스테르 교환촉매로서 초산망간을, 중합촉매로서 3산화 안티몬을, 안정제로서 아인산을, 또한 윤활제로서 제1표에 나타내는 첨가 입자를 첨가하여 상법에 의해 공중합함으로써, 고유점도(오르토클로로페놀, 35℃) 0.62의 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 얻었다.

이 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 펠릿을 170℃에서 3시간 건조후 압출기 호퍼에 공급하고, 용융온도 280 내지 300℃에서 용융하고, 이 용융 중합체를 1mm의 슬릿상 다이를 통해서 표면 마무리 0.3s정도, 표면온도 20℃의 회전 냉각 드럼위에 압출하여, 200μm의 미연신 필름을 얻었다.

이와같이 하여 얻어진 미연신 필름을 예방하고, 다시 저속 및 고속의 롤 사이에서 15mm 윗쪽에서 부터 900℃의 표면 온도를 갖는 IR히터 1대로 가열하여 3.6배로 연신하고, 급냉시키고, 계속하여 스텐 터로 공급하고, 105℃에서 가로방향으로 3.9배로 연신했다. 얻어진 2축배향 필름을 205℃의 온도에서 5초동안 열고정하고, 두께 14.2μm의 열고정 2축배향 필름을 얻었다.

이와같이 하여 얻어진 14.2μm의 2축배향 폴리에스테르 필름의 특성을 제2표에 나타낸다.

또한, 얻어진 필름의 돌기 분포곡선을 조사한 바, 실시예 3, 4의 것 및 비교예 5, 6, 8의 것은 하기 (A)식을 만족시키고 있지만, 비교예 7의 것은 돌기의 수 $y(\text{개}/\text{mm}^2)$ 가 $\log y < -10.0x + 5$ 의 관계를 규정범 위전체에 걸쳐서는 만족시키지 못했다.

$$-11.4x + 4 < \log y < -10.0x + 5 \dots \dots \dots (A)$$

[표 1]

항	목	단위	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
첨가입자 (1)	종 류	-	실 리 콘 수지입자	실 리 콘 수지입자	실 리 콘 수지입자	실 리 콘 수지입자	카 울 린	구상실리 카 입 지
	평 균 입 경	μm	0.65	0.35	0.65	0.65	0.80	0.60
	첨 가 량	%	0.13	0.30	0.13	0.13	0.20	0.18
	체 적 형 상 계 수	-	0.48	0.50	0.48	0.48	(관상)	0.50
	입 도 분 포 비	-	1.1	1.1	1.1	1.1	2.1	1.1
첨가입자 (2)	종 류	-	γ-형결 정성알루 미나입자	γ 형결 정성알루 미나입자	γ-형결 정성알루 미나입자	γ-형결 정성알루 미나입자	γ-형결 정성알루 미나입자	γ-형결 정성알루 미나입자
	평 균 입 경	μm	0.10	0.10	0.28	0.15	0.10	0.10
	첨 가 량	%	0.35	0.35	0.50	0.35	0.30	0.35
	독 립 존 재 율	%	94	94	90	75	94	94
표 면 조 도	Ra	nm	18	12	19	18	19	16
주 행 마 찰 계 수		nm	0.15	0.18	0.16	0.16	0.24	0.15
	주행마찰계수의변화(Δμk)	-	0.10	0.13	0.10	0.10	0.20	0.06
SUS소결판 짝	입 성	-	◎	○	△	△	△	○
마 찰 스 크 래 치		-	○	○	△	X	△	△
폴리아세탈	짝	입 성	-	○	◎	△	○	○
테이프가이드	마 찰 스 크 래 치	-	○	◎	X	△	△	X

3

[표 2]

항	목	단위	실시예 3	실시예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
첨가입자 (1)	종 류	-	실 리 콘 수지입자	실 리 콘 수지입자	실 리 콘 수지입자	실 리 콘 수지입자	카 울 린	구상실리 카 입 지
	평 균 입 경	μm	0.65	0.35	0.65	0.65	0.80	0.60
	첨 가 량	%	0.13	0.30	0.13	0.13	0.20	0.18
	체 적 형 상 계 수	-	0.48	0.50	0.48	0.48	(관상)	0.50
	입 도 분 포 비	-	1.1	1.1	1.1	1.1	2.1	1.1
첨가입자 (2)	종 류	-	콜로이달 실리 카 입 자	콜로이달 실리 카 입 자	콜로이달 실리 카 입 자	콜로이달 실리 카 입 자	콜로이달 실리 카 입 자	콜로이달 실리 카 입 자
	평 균 입 경	μm	0.12	0.06	0.35	0.17	0.12	0.12
	첨 가 량	%	0.20	0.20	0.40	0.20	0.20	0.20
	독 립 존 재 율	%	92	92	90	75	92	92
	Na 함 유 량	ppm	900	900	900	900	900	900
표 면 조 도	Ra	nm	18	12	20	18	19	16
주 행 마 찰 계 수		-	0.15	0.19	0.15	0.17	0.24	0.15
	주행마찰계수의변화(Δμk)	-	0.08	0.12	0.07	0.10	0.21	0.07
SUS소결판 짝	입 성	-	◎	○	X	△	△	○
마 찰 스 크 래 치		-	○	◎	△	X	△	△
폴리아세탈	짝	입 성	-	○	△	○	○	○
테이프가이드	마 찰 스 크 래 치	-	○	◎	X	△	△	X

제1표 및 제2표에서 명백한 바와같이 본 발명에 의한 것은 자기기록 매체용으로서 뛰어난 표면상을 갖는 동시에 이활성이 뛰어나고, 또한 표면이 충분히 마무리 되어 있지 않은 금속 가이드 및 플라스틱 가이드에서도 뛰어난 내각임성, 내스크래치성을 가지며, 자기기록 매체용 2축배향 폴리에스테르 필름으로서 극히 뛰어난 특성을 가지고 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

필름이 (I) 폴리에스테르에 대해서 0.001 내지 0.05중량%의 평균 입경 0.3 내지 1.5μm의 내열성 고분자 입자 및 (II) 폴리에스테르에 대해서 0.05 내지 0.1중량%의 독립존재율이 80% 이상이고 평균입경이 0.06 내지 0.2μm인 알루미늄 입자 및 또는 폴리에스테르에 대해서 0.05 내지 2.0중량%의 독립존재율이 80% 이상이고 평균 입경이 0.3μm 이하인 콜로이달 실리카 입자를 함유하는 2축배향 폴리에스테르 필름이고; 이들의 입자에 의하여 필름표면에 형성된 돌기의 높이(x : μm)가 0.05μm 이상이고

돌기의 수(y : 개/ mm^2)가 30개/ mm^2 이상의 범위에 있어서의 분포곡선이 하기식(A)

$$-11.4x+4 < \log y < -10.0x+5. \dots\dots\dots(A)$$

[여기에서 x 는 기준 레벨에서의 높이(μm)이고, y 는 높이 x 에서 기준 레벨에 평행으로 절단된 때에 계수되는 돌기의 수(개/ mm^2)이다.]

를 만족시키며; 필름의 주행 마찰계수의 변화($\Delta \mu_k$)가 0.15 미만인 것을 특징으로 하는 자기기록매체용 폴리에스테르 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 성분(I)의 내열성 고분자 입자는, 질소가스 분위기하에서 5% 가열감량온도가 310℃ 이상인 것인 자기기록매체용 폴리에스테르 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 내열성 고분자 입자는 그 체적형상계수(f)가 하기식(B)

$$4 < f < \pi / b \dots\dots\dots(B)$$

[식중, $f = V/D^3$ 이며, V 는 입자 1개당의 평균체적(μm^3)이며, 그리고 D 는 입자의 평균최대입경(μm)이다.]를 만족시키고, 입도분포비(γ)가 하기식(C)

$$1 < \gamma < 1.4 \dots\dots\dots(C)$$

[여기에서, $\gamma = D_{25}/D_{75}$ 이며, D_{25} , D_{75} 는 각각 입자의 적산중량이 25%, 75%인때의 평균 입경(μm)이다.]를 만족시키는 것인 자기기록매체용 폴리에스테르 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 내열성 고분자 입자가 실리콘 수지입자인 자기기록매체용 폴리에스테르 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 성분(II)의 입자가 상기 알루미늄 입자인 자기기록매체용 폴리에스테르 필름.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 알루미늄 입자가 모오스경도 8미만의 γ -형 결정체 입자인 자기기록매체용 폴리에스테르 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 성분(II)의 입자가 상기 콜로이달 실리카 입자인 자기기록매체용 폴리에스테르 필름.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 콜로이달 실리카 입자가 미립자 중량비 100 내지 3000ppm의 Na원소를 함유하는 자기기록매체용 폴리에스테르 필름.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 필름의 주행마찰계수(μ_{k50})이 0.38 이하인 자기기록매체용 폴리에스테르 필름.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 필름의 표면 조도(Ra)가 0.008 내지 0.025 μm 인 자기기록 매체용 폴리에스테르 필름.

도면

도면1

