

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
G11B 5/704

(45) 공고일자 1992년05월01일
(11) 공고번호 특1992-0003488

(21) 출원번호	특1987-0003651	(65) 공개번호	특1987-0010491
(22) 출원일자	1987년04월16일	(43) 공개일자	1987년11월30일
(30) 우선권 주장	87683 1986년04월16일 일본(JP)		
(71) 출원인	다이아호일 가부시끼가이샤 다카미야 다다시		
	일본국, 도쿄, 지요다구, 마루노우찌 2쥬메 3-2		
(72) 발명자	우쓰미 시게오		
	일본국 가나가와켄 요코하마시 미도리구 사쿠라다이 3 미쓰비시-가세이-사쿠라다이 아파트 B-311호		
	와타나베 시게유키		
	일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 가리야도 335		
(74) 대리인	이태희, 김승모		

심사관 : 강응선 (특허공보 제2756호)

(54) 자기기록 매체

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

자기기록 매체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 매우 낮은 표면 조도를 갖는 2축 배향 폴리에스테르 필름과 그 필름의 자기층으로 구성되고, 또한 이면 피복층이 제공되지 않은 경우에도 높은 품질, 높은 밀도 및 우수한 이동성을 갖는 자기기록 매체에 관한 것이다.

특히, 본 발명은 아주 미세한 입자와 특성의 고급 지방족 카르복시산 및/또는 그의 유도체를 함유하며, 또한 특성의 평균 표면조도, 마찰계수 및 반복 이동시의 마찰 계수를 나타내는 2축 배향 폴리에스테르 필름과 그 필름의 한쪽에 면에 형성된 자기층으로 구성된 자기기록 매체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 자기기록 매체는 이면 피복층이 제공되지 않은 경우에도 전자기 특성, 이동성, 내마모성, 및 내소모성이 우수하며, 또한 저렴한 비용으로 제조될 수 있다.

고품질 및 고밀도 자기기록 매체, 무엇보다도 비디오 테이프가 최근에 점점 더 개발되어 왔다. 특히, 가정용 1/4인치 비디오 테이프로서 소위 최고급이라 불리는 S/N비가 높은 테이프 또는 특수 고급형 테이프가 싼 값에 사용되어 왔다. 이러한 형태의 비디오 테이프에서 베이스(base) 필름상에 자기층을 단순히 제공하는 것만으로는 안정한 이동이 유지될 수 없기 때문에 표면조도가 매우 낮은 필름이 S/N비를 증가시키기 위해서 베이스 필름으로 사용하고, 일반적으로 이면 피복층이 자기층의 반대면에 제공된다.

그러나, 자기 테이프를 제조하는 공정에서 베이스 필름의 양면에 자기층과 이면 피복층 모두를 형성하려면 생산물을 저하시킬지도 모르는 특수 장비와 복잡한 단계를 요하게 되어 비용 상승을 가져온다. 그러므로, 표면 조도가 매우 낮은 베이스 필름을 갖고 이면 피복층없이 이동하는 동안 안정한 이동성, 내소모성, 백색분말 형성 방지등과 같은 자기 테이프의 기본적 성질을 갖는 자기기록 매체의 개발이 크게 요청되었다.

이면 피복층없이 상기 우수한 성질을 나타내는 자기기록 매체를 제공하기 위한 연구결과, 본 발명자들은 매우 미세한 입자와 특성의 높은 지방족 카르복시산 및/또는 그 유도체를 포함하고 필요한 경우 적당한 방법에 의해 얻어지는 2축 배향 폴리에스테르 필름은 표면조도가 매우 낮음에도 불구하고 미끄러움을 증진시킬 수 있으며, 또한 기재로서 이 필름을 사용하여 얻어진 자기기록 매체는 이면 피복층을 사용하지 않고도 전자기 변환성, 안전 이동성, 내마모성 및 내소모성이 좋다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이들 발견을 기본으로 완성되었다.

본 발명의 제1요지는, 평균표면조도 Ra 0.005 내지 0.013 μ m, 필름-필름의 정마찰계수(μ s) 0.28이하, 필름-필름 동마찰계수(μ d) 0.28이하 및 50회 반복이동중 최대마찰계수 0.30이하를 갖는 2축 배향 폴리에스테르 필름과 그 폴리에스테르 필름의 1면에 형성된 자기층으로 구성된 자기기록 매체를 제

공하는 것이다. 상기 2축 배향 폴리에스테르 필름은 폴리에스테르 100중량부에 대해 (A) 평균직경 0.1 내지 1.5 μ m의 내부 입자 및/또는 평균 직경 0.1 내지 1.0 μ m의 불활성 부가 입자 0.001 내지 1.0 중량부와 (B) 각각 서로 다른 탄소수 18이상의 고급 지방족 모노카르복시산 혼합물 및/또는 각각 서로 다른 탄소수 18이상의 그 유도체 혼합물로 구성되고, 탄소원자 34이상의 고급 지방족 모노카르복시산 및/또는 탄소원자 34이상의 그 유도체 10중량%이상을 함유하고, 그리고 융점이 80 내지 200℃인 유기 윤활제 0.005 내지 2중량부를 포함한다. 상기 고급 지방족 모노카르복시산 및 그 유도체는 다음 일반식(1)로 나타내진다.



상기식에서, R₁은 10이상의 탄소원자를 갖는 불포화 탄화수소기 또는 알킬기이고, R₂는 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기이고, R₃는 수소원자, 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기, 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기이고, R₄는 수소원자, 금속, 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄에서 탄소원자의 총수는 16이상이다.

본 발명의 제2요지는, 폴리에스테르 100중량부에 대하여 평균직경 0.1 내지 1.5 μ m의 내부 입자 및/또는 평균직경 0.1 내지 1.0 μ m 불활성 부가 입자 0.001 내지 1.0 중량부를 함유하는 폴리에스테르 중합체를 각각 서로 다른 18이상의 탄소수를 갖는 고급 지방족 모노카르복시산의 혼합물 및/또는 각각 서로 다른 18이상의 탄소수를 갖는 그 유도체의 혼합물로 구성되고 34이상의 탄소원자를 갖는 하기 일반식(1)의 고급 지방족 모노카르복시산 및/또는 34이상의 탄소원자를 갖는 그의 유도체 10중량%이상을 함유하고 80 내지 200℃의 융점을 갖는 유기 윤활제 0.005 내지 2중량부(폴리에스테르 100중량부에 대하여)와 혼합하고 :



상기식에서, R₁은 10이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기 또는 알킬기이고, R₂는 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기이고, R₃는 수소원자, 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기, 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기이고, R₄는 수소원자, 금속, 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄에서 탄소원자의 총수는 16이상임; 그 혼합물을 250 내지 310℃에서 무정형 필름으로 용융압출하고; 연신후의 복굴절률이 0.030 내지 0.130으로 되도록 무정형 필름을 75 내지 140℃에서 2.0 내지 8.0배까지 종방향으로 연신시키고; 그 결과 얻어진 필름을 90 내지 150℃에서 2.0내지 5.0배까지 횡방향으로 연신시키고; 이와 같이 2축 연신인 필름을 200 내지 240℃에서 1 내지 60초동안 열경화시켜 평균표면조도 Ra 0.005 내지 0.013 μ m, 필름-필름의 정마찰계수(μ s) 0.28이하, 필름-필름의 동마찰계수(μ d) 0.28이하 및 50회 반복 이동시의 최대마찰계수 0.30이하인 2축 배향 폴리에스테르 필름을 얻고; 그리고 상기 2축 배향 폴리에스테르 필름의 1면에 자기층을 형성하는 단계로 구성되는 자기기록 매체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 평균표면조도 Ra 0.005 내지 0.013 μ m, 필름-필름의 정마찰계수(μ s) 0.28이하, 필름-필름 동마찰계수(μ d) 0.28이하 및 50회 반복이동중 최대마찰계수 0.30이하를 갖는 2축 배향 폴리에스테르 필름과 그 폴리에스테르 필름의 1면에 형성된 자기층으로 구성되고, 상기 2축 배향 폴리에스테르 필름은 폴리에스테르 100중량부에 대해 (A) 평균직경 0.1 내지 1.5 μ m의 내부 입자 및/또는 평균 직경 0.1 내지 1.0 μ m의 불활성 부가 입자 0.001 내지 1.0중량부와 (B) 각각 서로 다른 탄소수 18이상의 고급 지방족 모노카르복시산 혼합물 및/또는 각각 서로 다른 탄소수 18이상의 그 유도체 혼합물로 구성되고, 탄소원자 34이상의 고급 지방족 모노카르복시산 및/또는 탄소원자 34이상의 그 유도체 10중량%이상을 함유하고, 그리고 융점이 80 내지 200℃인 유기 윤활제 0.005 내지 2중량부를 포함한다. 상기 고급 지방족 모노카르복시산 및 그 유도체가 다음 일반식(1)로 나타내지는 자기기록 매체를 제공한다 :



상기 식에서, R₁은 10이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기 또는 알킬기이고, R₂는 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기이고, R₃는 수소원자, 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기, 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기이고, R₄는 수소원자, 금속, 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소기이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄에서 탄소원자의 총수는 16이상이다.

본 발명에서 " 폴리에스테르 " 라고 한것은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌-2, 6-나프탈레이트를 주로 뜻한다. 본 발명에서의 폴리에스테르는 또한 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 디벤조에이트, 비스페놀 A 및 테레프탈산 또는 이소프탈산으로부터 얻어진 폴리에스테르, 그리고 상기 폴리에스테르의 각 단량체와 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올, 크실렌 글리콜, 비스페

놀 A, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 아디프산, 세바트산, 프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복시산, p-옥시에톡시벤조산, 글리콜산들과의 공중합에 의하여 얻어진 폴리에스테르를 포함한다. 폴리에스테르란 또한 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 폴리펜틸렌 비벤조에이트, 3, 3-비스(p-옥시페닐)펜탄과 테레프탈산의 폴리에스테르, 2-2-비스(3-메틸옥시페닐)프로판과 테레프탈산의 폴리에스테르 또는 에틸렌 이소프탈레이트의 공중합된 폴리에스테르, 그리고 공중합 성분으로서 세바케이트, 아디페이트, 1,4-시클로헥산디메탄올들을 사용함으로써 얻어진 공중합된 폴리에스테르를 포함한다. 본 발명의 폴리에스테르는 물론 상기 예에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서 사용된 내부 입자는 폴리에스테르 합성시에 일반적으로 가해지는 10이상의 화합물(예, 칼슘 화합물, 마그네슘 화합물 및 리튬 화합물)과 폴리에스테르를 구성하는 단량체 또는 올리고머로부터 제조된 입자이다. 본 발명에서 사용된 내부 입자는 본 발명의 효과가 저하되지 않는 범위에서 인 원소 및/또는 기타 금속 성분(예, 아연, 코발트, 안티몬, 게르마늄 및 티탄)을 함유할 수 있다. 내부입자의 평균 입경은 0.1 내지 1.5 μ m이다.

본 발명에서 사용된 불활성 부가 입자의 예로는 주기율표에서, I, II, III 및 IV족 원소의 무기염, 산화물 또는 유기염이 있으며 화학적으로 불활성이다. 그들의 예로는 카올린, 활석, 탄산마그네슘, 탄산 칼슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산바륨, 인산리튬, 인산 칼슘, 인산 마그네슘, 산화 알루미늄, 산화 규소, 산화 티탄, 불화 리튬, 옥살산 및 테레프탈산의 Ca, Ba, Zn 및 Mn염, 그리고 카아본 블랙의 입자가 있다. 불활성 부가 입자는 또한 상기 예에 한정되지 않는다. 불활성 부가 입자들은 구형, 부푼형 또는 플레이크형으로 될 수 있으며, 경도, 비중, 색상등에는 제한이 없다. 불활성 부가 입자의 평균 입경은 0.1 내지 1.0 μ m, 바람직하기로는 0.3 내지 1.0 μ m이다. 평균입경이 0.1 μ m미만이라면 폴리에스테르 필름의 미끄럼성은 불충분한 반면, 1.0 μ m를 초과하면 폴리에스테르 필름의 평활도(flatness)는 저하된다.

거친입자는 각종 공지의 분쇄 및/또는 분별방법(이들예면 공기분별, 입자를 에틸렌 글리콜 슬러리 또는 물 슬러리로 만들고 샌드 밀(sand mill)에 의해 분쇄한 후 실시되는 자연 침강 또는 원심분리 침강)에 의해 입자 크기를 조정하기 위해 불활성 부가입자로부터 제거된다.

본 발명에 따른 폴리에스테르 필름은 10이상의 내부입자 및 불활성 부가 입자를 함유하여야 한다. 입자의 양은, 폴리에스테르 필름이 내부입자와 불활성 부가 입자중 하나 또는 양쪽 모두 포함하는 경우에 폴리에스테르 100중량부에 대해 0.001내지 1중량부, 바람직하기로는 0.01 내지 0.5 중량부이다. 평균입경이 0.1 내지 0.6 μ m인 작은 입자 0.1 내지 1.0 중량부와 평균입경이 0.4 내지 1.0 μ m인 큰 입자 0 내지 0.1중량부가 폴리에스테르 100중량부에 대해 함유되는 것이 바람직하다. 큰 입자로서 불활성 부가 입자를 사용하고 작은 입자로서 내부입자가 사용될 수 있을지라도, 작은 입자와 큰 입자 모두가 부가 입자인 것이 바람직하다.

본 발명에서, 하기 기재되는 미끄럼성은 폴리에스테르 필름의 마찰계수를 낮추는데 주로 기여하지만, 폴리에스테르 필름에서 입자의 항상 및 분포와 입경도 또한 필름이 자기 테이프로 제조된 후 마찰계수에 영향을 미치는 중요한 입자이다. 이러한 관점에서, 산화티탄, 합성 탄산 칼슘, 제올라이트, 실리카등이 작은 입자로서 바람직하다. 큰 입자로서는 탄산칼슘, 옥살산 칼슘, 불화리튬이 있으며, 이중에서 탄산칼슘이 바람직하다.

내부입자 및/또는 불활성 부가 입자의 함량이 폴리에스테르 100중량부에 대하여 0.001중량부이하이면, 필름-필름간 및 필름-금속간 마찰계수가 커지고 미끄럼성은 저하된다. 반면, 함량이 폴리에스테르 100중량부에 대하여 1중량부를 초과하면, 수많은 거친입자가 생성되고 표면조도가 증가함에 따라 폴리에스테르 필름의 표면에 대한 평활도를 크게 저하시키게 된다.

유기 윤활제로서 본 발명에서 사용되는 18이상의 탄소원자를 갖는 고급 지방족 모노카르복시산 및 그 유도체는 다음 일반식(1)로 나타내진다.



상기식에서, R₁은 10이상(바람직하기로는 16 내지 44)의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 불포화탄화수소시를 나타내고, R₂는 10이상(바람직하기로는 1 내지 3)의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 20이상 바람직하기로는 2 내지 3의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시를 나타내고, R₃는 수소원자, 10이상(바람직하기로는 1 내지 3)의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 20이상(바람직하기로는 2 내지 3)의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시를 나타내고, 또 R₄는 수소원자, 금속, 10이상(바람직하기로는 1 내지 17)의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 20이상(바람직하기로는 2 내지 17)의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시를 나타내며, R₁, R₂, R₃ 및 R₄에서 탄소원자의 총수는 160이상(바람직하기로는 32 내지 50)이다.

R₄에 대한 금속으로서, 알칼리금속 또는 알칼리 토금속(예, 리튬, 나트륨, 칼륨, 바륨, 마그네슘, 칼슘, 및 스트론튬)이 사용된다. 상기 금속중에서, 폴리에스테르의 열적 안정성으로 볼때 나트륨이 바람직하다.

18미만의 탄소원자를 갖는 고급 지방족 모노카르복시산이 사용된다면, 폴리에스테르 필름에 대한 표면으로의 유출(bleedout)로 인해 자기층과 폴리에스테르 필름간의 접착력을 저하시킨다. 유출을 방지하고 자기층과 폴리에스테르 필름간의 접착성을 증진시키기 위해서, 34이상의 탄소원자를 갖는 고급 지방족 모노카르복시산 및/또는 그 유도체 10중량%이상(바람직하기로는 20중량%이상)이 유기 윤활제에 함유되는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 유기 윤활제가 34이상의 탄소원자를 갖는 고급 지방족 모노카르복시산 및/또는 그 유도체로 주로 구성되는 것이 더욱 바람직하다.

유기 윤활제의 융점은 80 내지 200℃(바람직하기로는 100 내지 200℃)이다.

융점이 80℃이하이라면, 폴리에스테르의 열적 안정성은 크게 저하된다. 반면, 융점이 200℃이상이라면, 폴리에스테르에로의 분산성은 불충분하므로 폴리에스테르 필름의 표면에 대한 평활도를 크게 저하시킨다.

유기 윤활제의 함량은 폴리에스테르 100중량부에 대해 0.005 내지 2중량부(바람직하기로는 0.01 내지 1중량부, 더욱 바람직하기로는 0.05 내지 0.5중량부)이다. 함량이 0.005중량부미만이라면 미끄럼성이 충분하지 못한 반면, 그 함량이 2중량부를 초과하면, 자기층과 폴리에스테르 필름간의 접착성을 크게 감소시킬 정도로 필름 표면에 대한 그의 유출이 발생한다.

고급 지방족 모노카르복시산 및 그 유도체(염 또는 에스테르)는 단독 또는 병용으로 사용될 수 있다.

본 발명의 목적에 대한 충분한 결과는 고급 지방족 모노카르복시산 또는 그 유도체를 단독 사용함으로써 얻어진다. 그러므로, 병용하는 경우에, 고급 지방족 모노카르복시산 및 그 유도체는 어떠한 비율로도 혼합될 수 있다.

자기기록 물질의 기재인 폴리에스테르 필름의 미끄럼성을 증진시키기 위해서, 천연 고급 지방족 모노카르복시산 및 그의 금속염 또는 에스테르를 사용할 수 있다[일본 특허출원공개 제59-221354호(1984) 및 동제60-82326호(1985호)참조]. 그러나, 이들 천연 화합물은 값이 비싸고 일정수의 탄소원자를 갖는다. 더욱이, 34이상의 탄소원자를 갖는 천연 고급 지방족 모노카르복시산은 알려지지 않았다. 대조적으로, 본 발명에서 사용되는 합성 고급 지방족 모노카르복시산 및 그 유도체의 경우에, 34이상의 탄소원자를 갖는 것들을 합성할 수 있다. 폴리에스테르 필름의 미끄럼성은 34이상의 탄소원자를 갖는 고급지방족 모노카르복시산 및/또는 그의 유도체 10중량%(바람직하기로는 20중량%이상, 더욱 바람직하기로는 거의 100중량%)를 함유하는 유기 윤활제를 소량 사용함으로써 증진될 수 있다. 50이상의 탄소원자를 갖는 고급 지방족 모노카르복시산 및/또는 그 유도체의 함량이 3%미만인 경우가 바람직하다. 그 함량이 3%이상이라면, 폴리에스테르 필름의 표면에 대한 평활도도 크게 저하된다.

본 발명에 따른 폴리에스테르 필름의 평균 표면 조도(Ra)는 하기 설명되는 방법으로 측정하여 0.005 내지 0.013 μm (바람직하기로는 0.008 내지 0.013 μm , 더욱 바람직하기로는 0.008 내지 0.011 μm)이다. 평균 표면조도(Ra)가 0.005 μm 미만이라면, 폴리에스테르 필름은 너무 넓어 이면 피복층 없이는 안정한 이동성을 나타낼 수 없다. 한편, Ra가 0.013 μm 를 초과하면, 평활도는 너무 낮아 특수 고급 자기 기록 매체로서 사용될 수 없다.

본 발명에서 폴리에스테르 필름의 필름-필름 간의 정마찰 계수 및 동마찰 계수는 하기 설명되는 방법으로 측정하여 0.28이하(바람직하기로는 0.15 내지 0.25)이다. 정마찰 계수 또는 동마찰 계수가 0.28을 초과하면, 이면 피복층 없이는 안정한 이동성을 얻을 수 없다.

또한, 50회 반복 이동시 본 발명에 따른 폴리에스테르 필름의 최대 마찰계수가 0.30이하로 될 필요가 있다. 최대 마찰계수가 0.30을 초과하면, 기재로서 그 폴리에스테르 필름을 갖는 자기기록 매체를 반복 사용사용하기가 어렵다.

본 발명에 따른 폴리에스테르 필름은 2축 배향 필름이다. 2축 배향 필름이 아니라면 상기 범위의 마찰계수와 표면 조도를 갖는 폴리에스테르 필름을 얻기가 어렵고 폴리에스테르 필름의 두께 균일성, 견고성 및 치수안정성이 매우 저하된다.

2축 배향은 공지방법으로 실시되며, 2축 배향 필름의 평균 굴절률(n), 표면 배향도(Δp) 및 복굴절률(Δn)은 종방향에서 낮은 값으로 연신시키거나 또는 열경화와 동시에 그 연신된 필름을 횡방향으로 이완시킨 후 복굴절률을 한정함으로써 다음 관계식(2), (3) 및 (4)를 각각 만족시키도록 실시되어 이동성, 내마모성 및 내소모성을 증진시킨다 :

$$1.600 \leq n \leq 1.606 \quad (2)$$

$$\Delta p \leq 1.43n - 2.128 \quad (3)$$

$$\Delta n \leq 20 \times 10^{-3} \quad (4)$$

상기 관계를 만족하는 물리적 값을 나타내는 필름에서는, 돌기로부터 유래되고 필름 표면 1mm²당 2 μm 이상의 주축(major axis)을 갖는 돌기 및 요부쌍의 수(A)가 다음 관계식(5)을 만족하는 것이 바람직하다 :

$$5 \leq A \quad (5)$$

본 발명에 따른 폴리에스테르 필름의 이동성은 폴리에스테르의 고유 정도에 따라 달라지며, 필름의 고유정도[n]_F는 0.65이하 바람직하기로는 0.62이하 더욱 바람직하기로는 0.60이하)이라는 사실이 확인되었다.

상기 특성을 갖는 폴리에스테르 필름은 공지방법, 예를들면 다음 방법에 의해 제조된다.

고급 지방족 카르복시산 및/또는 그 유도체는 압출기등의 수단에 의해 내부입자 및/또는 불활성 부가 입자의 선결된 양을 함유하는 폴리에스테르와 건식혼합된다. 그 결과 얻어진 마스터 배치를 폴리에스테르 및/또는 또 다른 마스터 배치와 혼합하고, 필요한 경우 그 혼합물을 통상의 방법에 의해 건조한 후, 250 내지 310℃에서 용융압출한 다음, 정전(electrostatic)접촉법에 의해 급냉함으로써 무정형의 필름을 형성시킨다.

복굴절률이 0.030 내지 0.130으로 되도록 75 내지 140℃에서 무정형 필름을 종방향으로 2.0 내지

8.0배 연신시킨다. 90내지 150℃에서 연신된 필름을 횡방향으로 2.0 내지 5.0 배 더 연신시킨후, 200 내지 240℃에서 1 내지 60초동안 열경화시켜 2축 배향된 필름을 얻는다. 2축연신된 필름은 열경화시에 횡방향으로 0 내지 10% 이완시키는 것이 바람직하다.

폴리에스테르 필름의 평균 굴절률(n), 표면 배향도(Δp) 및 복굴절률(Δn)이 각각 관계식(2), (3) 및 (4)를 만족하는 한, 필름은 종방향 및/또는 횡방향으로 재 연신되거나, 재 열경화되거나 또는 열경화시에 횡방향으로 이완될 수 있다.

본 발명에 따른 자기기록 매체는 얻어진 2축배향필름의 1면에 자기층을 제공함으로써 얻어진다. 자기층은 γ -Fe₂O₃, Co, CrO₂로 도포된 γ -Fe₂O₃ 또는 강자성 합금과 같은 분말 자성 물질을 유기 결합 재에 분산시키고, 그 분산물을 2축배향 폴리에스테르 필름의 1면에 도포한후, 종래의 방향에 따라 자기적 배향 및 카렌다 함으로써 형성된다.

이 방법으로 얻어진 본 발명에 따른 자기기록 매체는 5 내지 27 μ m(바람직하기로는 9 내지 25 μ m)두께의 폴리에스테르 필름과 1 내지 10 μ m(바람직하기로는 2 내지 8 μ m)두께의 자기층을 갖고, 이면 피복층 없이도 고급 및 고밀도 자기기록 매체가 필요로 하는 우수한 전자성, 안정한 이동성, 내마모성 및 내소모성을 나타낸다. 이면 피복층을 형성하는 단계들은 불필요하기 때문에 공업적으로 유리하게 제조될 수 있다.

본 발명은 다음 실시예를 참고로 더욱 상세히 설명되지만, 그에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 따른 폴리에스테르 필름 및 자기기록 매체의 특성은 다음 방법으로 평가되었다.

(1) 평균 표면 조도 Ra

표면 조도는 고사카 겐규쇼 리미티드의 제품인 표면조도 측정장치 모델 SE-3F를 사용함으로써, JISB0601-1976에 기술된 방법에 의해 얻어졌다. 접촉바늘 끝의 반경은 2 μ m이었고, 하중은 30mg이었으며, 절단치는 0.08mm이었고, 측정길이는 2.5mm이었다. 표면조도는 12지점에서 측정되었으며, 최대 및 최소치를 뺀 10지점에서 평균측정치를 얻었다.

(2) 필름-필름간 정마찰계수 동마찰계수

필름-필름간의 마찰계수는 슬립(slip)시험기를 사용함으로써 ASTM-D-1894B-63에 따라 측정되었다.

(3) 반복이동중 최대 마찰계수

최대마찰계수는 일본 특허출원공개 제61-47235호(1986)에 기재된 방법에 의해 측정되었다. 좁은 폭으로 절단된 폴리에스테르 필름을 135° (θ)의 접촉각에서 단단한 크롬으로 도금된 고정 금속 로울러와 접촉시켰다. 폴리에스테르 필름의 한쪽 단부에 53g(T_2)의 하중을 주고, 폴리에스테르 필름을 1m/sec의 속도로 이동시킨후 다른쪽 단부의 저항 T_1 을 측정하였다. 다음 일반식으로 부터 동마찰계수를 얻었다 :

$$\mu d = \frac{1}{\theta} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

50회 왕복이동하는 동안 각 회에 대한 μd 를 얻었으며 최대 μd 는 μ_{max} 로서 결정하였다.

(4) 내마모성 평가

1.0mm의 폭으로 절단된 폴리에스테르 필름을 200m 이동시켰으며, 고정핀(직경 6mm, 단단한 크롬도금 처리)에 부착된 마모분진의 양은 다음 기준을 근거로 육안으로 평가하였다. 폴리에스테르 필름의 이동 속도는 10m/min이었으며, 초기 장력은 300gr 이었고, 핀에 대한 폴리에스테르 필름의 접촉각은 135° 이었다 :

◎ 마모분진이 부착되지 않음

○ 마모분진이 거의 부착되지 않음

△ 마모분진이 약간 부착됨

× 마모분진이 많이 부착됨

(5) 자기층과 폴리에스테르 필름간의 접착력 평가

양면 접착 테이프를 1mm두께의 스텐레스강에 접착시키고, 비디오 테이프의 자기층을 접착테이프의 다른쪽면에 접착시켰다. 폴리에스테르 베이스 필름을 180° 의 각도에서 자기층에서 떼어냈으며 그때의 저항을 텐실론(Tensilon)으로 측정하였다. 떼어낸 속도는 1m/min이었으며 접착력은 시험 기준 테이프에 대해 상대비로 나타났다.

(6) 자기 테이프의 이동성 및 내소모성

7, 000Hz의 신호로 기록된 자기 기록 테이프를 비디오 테이프 레코더에 장치하고 시작 및 정지 조작을 반복하면서 10cm/sec의 속도로 이동시켰다. 출력을 측정하면서 이동시간이 100시간에 도달할 때까지 시험을 계속하였다. 그때 안내 로울러에 말려들어가지 않고 부드럽게 이동된 테이프중에서 1.0dB이하의 출력이 떨어진 테이프를 " 매우 양호한 이동성 " 이라 하고, 2.0dB미만의 출력이 떨어진 테이프를 " 양호한 이동성 " 이라 하고, 2.0dB이상의 출력이 떨어진 테이프를 " 불량한 이동성 " 이라 하였다. 100시간 이동 후 필름 표면을 현미경으로 관찰하였으며, 내소모성은 다음 기준에 따라 평가하였다 :

1 거의 소모가 일어나지 않음

2 중간

3 완전소모

(7) 전자(electromagnetic)변환성

자기기록 매체가 재생될 때, 강한 출력 신호와 평평한 신호파를 나타내는 매체는 "양호"라고 정의한 반면, 약한 출력 신호나 변형된 신호파를 나타내는 매체는 "불량"이라고 정의하였다.

(8) 고유점도 $[n]_f$

폴리에스테르 1g을 페놀/테트라클로로에탄의 혼합용매(50 : 50 중량비) 100ml에 용해시킨 후 30℃에서 고유점도를 측정하였다.

(9) 종방향으로 연신시킨후의 복굴절을

칼-자이스 스티프퉁(Carl-Zeiss stiftung)에 의해 제조된 편광 현미경에 의해 지연(retardation)을 측정 한 후 다음 식으로 복굴절률(Δn)을 얻었다.

$$(\Delta n) = R/d$$

상기식에서, R은 지연을 나타내고, d는 필름의 두께를 나타낸다.

(10) 2축 배향 필름의 배향

Na-D선에 대해 3방향에서 굴절률 n_x , n_y 및 n_z 는 아타고 컴퍼니(Atago Co.)에 의해 제조된 Abbe 굴절측정기에 의해 25℃에서 얻어졌으며, 여기서 n_x 는 두께 방향에서의 굴절률이고, n_y 는 주배향 방향에서의 굴절률이며, n_z 는 주배향과 수직방향에서의 굴절률이다. 이들 값으로부터 표면 배향도(Δp)를 다음과 같이 얻었다 :

$$\Delta p = \frac{1}{2}(n_y + n_z) - n_x$$

[실시에 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4]

[폴리에스테르의 제조]

디메틸 테레프탈레이트 100중량부, 에틸렌글리콜 70중량부, 리튬 아세테이트 2수화물 0.20중량부 및 칼슘 아세테이트 1수화물 0.10중량부를 반응기에 넣고 가열하여 에스테르 교환반응을 실시하면서 메탄올을 증류제거하였다. 에스테르 교환반응이 거의 완결될 때 온도가 4시간 후 230℃에 도달할 때까지 반응 온도를 점차적으로 상승시켰다. 그 후, 트리에틸 포스페이트 0.23중량부와 인산 0.03중량부를 반응 혼합물에 가하였다.

중축합 촉매로서 혼합물에 삼산화 안티몬 0.04중량부를 가한 후, 통상의 방법에 의해 중축합반응을 실시하였다. 더욱 상세히 설명하면, 삼산화안티몬을 가한 후, 온도가 280℃에 도달하고 압력이 100분 후에 15mmHg로 될 때까지 온도를 점차 상승시키고 압력을 점차 감소시켰다. 압력이 최적으로 0.3mmHg에 달할 때까지 압력을 더 감소시켰다. 미리 결정된 시간 경과후 계내의 압력은 통상의 압력으로 회복되어 폴리메틸렌 테레프탈레이트(폴리에스테르 A)를 얻었다. 축합시간을 변경함으로써 여러 고유점도를 갖는 폴리에스테르 A가 얻어졌다.

한편, 디메틸 테레프탈레이트 100중량부, 에틸렌 글리콜 6중량부 및 마그네슘 아세테이트 4수화물 0.09중량부를 반응기에 넣고 가열하여 에스테르 교환반응을 실시하면서 메탄올을 증류제거하였다. 에스테르 교환반응이 거의 완결되었을 때 온도가 4시간 후 230℃에 도달할 때까지 반응온도를 점차 증가시켰다. 그 후, 여러가지 평균입경을 갖는 불활성 부가입자의 적당량을 가한 후, 에틸산인산염 0.04중량부와 삼산화안티몬 0.04중량부를 반응 혼합물에 가한 다음, 4시간동안 중축합반응을 실시함으로써 고유점도 0.63을 갖는 폴리메틸렌 테레프탈레이트(폴리에스테르 B)를 얻었다.

2축 압출기를 사용함으로써 미리 결정된 고급 지방족 모노카르복시산 나트륨을 폴리에스테르 A 및 폴리에스테르 B와 건조혼합하여 고농도의 마스터 배치를 얻었다. 이들 폴리에스테르 A, 폴리에스테르 B 및 마스터 배치를 적당한 비율로 혼합함으로써 서로 다른 정도, 고급 모노카르복시산 나트륨의 함량, 입자의 종류등을 갖는 필름 제조용 물질이 얻어졌다.

[필름의 제조]

여러종류의 상기 각 물질의 통상의 방법에 의해 건조한 후, 285℃에서 압출기에 의해 압출한 다음 정전접촉법에 의해 급냉함으로써 무정형 필름으로 만들었다.

그 무정형 필름을 1단계 또는 다단계로 종방향으로 연신시켜 각종 복굴절률(Δn)을 갖는 필름을 얻었다. 이 필름을 텐터(tenter)에 의해 4배 연신시킨 다음 230℃에서 열경화시켰다. 열경화시에 0 내지 10%로 이완률을 변경함으로써 횡방향으로 이완시켰다.

[자기기록 매체의 제조]

중량부

강자성 분말(Co-도포- γ -Fe₂O₃)

300

셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트

30

에폭시수지

25

실리콘 오일

4

레시틴

5

톨루엔(용매)

200

메틸에틸케톤(용매)

200

에틸 아세테이트(용매)

100

상기 성분으로 구성된 조성물을 볼 밀(boll mill)에 넣고 완전 반죽하였다. 폴리이소시아네이트 화합물(Desmodur L-75) 180중량부를 가한 후 그 혼합물을 30분동안 교반하였다. 이 혼합물을 건조상태에서 두께 3 μ m로 되도록 그라비아(gravure) 로울러 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 1면에 도포한 후 자장을 이용하면서 건조하였다. 이와 같이 피복된 필름을 경화처리 및 플라니싱(planishing)처리한 후, 필름을 1/2인치 폭으로 절단하여 비디오 테이프를 얻었다.

그 결과 얻어진 배향된 폴리에스테르 필름 및 그로부터 얻어진 자기 테이프의 물리적 성질 및 특성을 표 1에 나타낸다.

표 1에서, 본 발명에 따른 낮은 표면 조도를 갖는 폴리에스테르 필름은 이면 피복층 없이 고급 및 고밀도 자기기록 매체용 베이스 필름으로서 사용할 수 있음이 분명하다. 그러므로, 본 발명에 따른 자기기록 매체는 공업적으로 높은 가치를 갖는다.

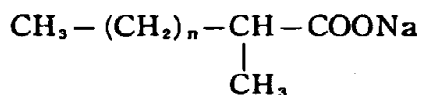
[표 1]

	조성(폴리에스테르 100중량부에 대한 중량부)								필름 제조 조건	
	입 자						고급지방족 화합물		중방량 연신후 불균질률(Δn)	열경화시 이완률(%)
	내부 입자		작은 입자		큰 입자		종류	양		
	양	직경(μm)	종류	양	종류	양				
실시에 1	0.30	0.8	—	—	—	—	화합물(II)	0.20	0.105	0
실시에 2	0.30	0.8	—	—	—	—	화합물(III)	0.20	0.105	0
실시에 3	0.30	0.8	—	—	—	—	화합물(1)	0.20	0.105	0
실시에 4	0.30	0.8	—	—	—	—	화합물(1)	0.20	0.060	10
실시에 5	—	—	합성탄산칼슘 0.40 μ	0.40	합성탄산칼슘 0.6 μ	0.03	화합물(1)	0.20	0.060	10
실시에 6	—	—	산화티탄 0.30 μ	0.40	합성탄산칼슘 0.6 μ	0.03	화합물(1)	0.20	0.060	10
실시에 7	—	—	실리카 0.40 μ	0.40	합성탄산칼슘 0.6 μ	0.03	화합물(1)	0.20	0.060	10
비교예 1	0.30	0.8	—	—	—	—	—	—	0.105	0
비교예 2	0.30	0.8	—	—	—	—	—	—	0.060	10

	측정치 및 평가													
	배향된 폴리에스테르 필름										자기테이프의 특성			
	고유점도 [η] _r	불균질율 Δn	n	표면배향도 Δp	A (μm^2)	표면조도 Ra(μm)	필름-필름간의 마찰계수		50회 반복 이동시의 μ_{max}	내마모성	접착력	이동성	내소모성	전자변환성
							동(μd)	정(μs)						
실시예 1	0.58	0.006	1.6035	0.171	0	0.011	0.26	0.28	0.29	◎	1.0	양호	1 내지 2	양호
실시예 2	0.58	0.006	1.6035	0.171	0	0.011	0.24	0.26	0.27	◎	1.0	양호	1 내지 2	양호
실시예 3	0.58	0.006	1.6035	0.171	0	0.011	0.22	0.24	0.25	◎	1.0	양호	1 내지 2	양호
실시예 4	0.58	0.015	1.6035	0.161	900	0.011	0.20	0.22	0.23	◎	1.5	양호	1 내지 2	양호
실시예 5	0.58	0.015	1.6035	0.161	1200	0.011	0.20	0.21	0.21	◎	1.5	매우양호	1	양호
실시예 6	0.58	0.015	1.6035	0.161	700	0.011	0.20	0.21	0.21	◎	1.5	매우양호	1	양호
실시예 7	0.58	0.015	1.6035	0.161	2000	0.011	0.20	0.21	0.21	◎	1.5	매우양호	1	양호
비교예 1	0.58	0.006	1.6035	0.171	0	0.011	0.42	0.47	0.48	×	1.0	불량	3	진행하지않음 측정불가
비교예 2	0.58	0.015	1.6033	0.161	900	0.011	0.32	0.40	0.42	×	1.5	불량	3	진행하지않음 측정불가

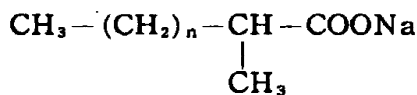
표 1에서, 화합물(I), (II) 및 (III)은 다음 구조를 갖는다.

화합물(I) 다음 일반식을 갖는 화합물의 혼합물 :



상기식에서, $31 \leq n \leq 39$, 융점 100 내지 110℃

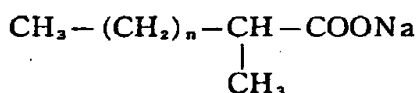
화합물(II) 다음 일반식을 갖는 화합물의 혼합물 :



상기 식에서 $15 \leq n \leq 34$, $30 \leq n \leq 34$ '인 화합물

30중량% 함유, 융점 100 내지 150℃

화합물(III) 다음 일반식을 갖는 화합물의 혼합물 :



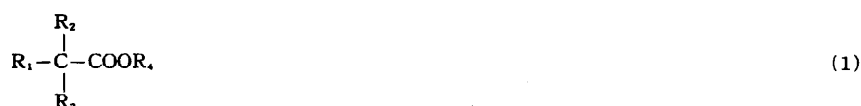
상기 식에서 $23 \leq n \leq 39$, $30 \leq n \leq 39$ '인 화합물

51중량% 함유, 융점 100 내지 130℃.

(57) 청구의 범위

청구항 1

평균표면조도 Ra 0.005 내지 $0.013\mu\text{m}$, 필름-필름의 정마찰계수(μs) 0.28이하, 필름-필름 동마찰계수(μd) 0.28이하 및 50회 반복이동중 최대마찰계수 0.30이하를 갖는 2축 배향 폴리에스테르 필름과 그 폴리에스테르 필름의 1면에 형성된 자기층으로 구성되고, 상기 2축 배향 폴리에스테르 필름은 폴리에스테르 100중량부에 대해 (A) 평균직경 0.1 내지 $1.5\mu\text{m}$ 의 내부 입자 및/또는 평균 직경 0.1 내지 $1.0\mu\text{m}$ 의 불활성 부가 입자 0.001 내지 1.0중량부와 (B) 각각 서로 다른 탄소수 18이상의 고급 지방족 모노카르복시산 혼합물 및/또는 각각 서로 다른 탄소수 18이상의 그 유도체 혼합물로 구성되고, 탄소원자 34이상의 고급 지방족 모노카르복시산 및/또는 탄소원자 34이상의 그 유도체 10중량%이상을 함유하고, 그리고 융점이 80 내지 200℃인 유기 윤활제 0.005 내지 2중량부를 포함한다. 상기 고급 지방족 모노카르복시산 및 그 유도체가 다음 일반식(1)로 나타내지는 자기기록 매체 :



상기 식에서, R_1 은 10이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시 또는 알킬기이고, R_2 는 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시이고, R_3 는 수소원자, 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기, 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시이고, R_4 는 수소원자, 금속, 1이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 2이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시이고, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 에서 탄소원자의 총수는 16이상이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 윤활제가 34이상의 탄소원자를 갖는 고급 지방족 모노카르복시산 및/또는 34이상의 탄소원자를 갖는 그의 유도체 20중량%이상을 함유하는 자기기록 매체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 2축 배향된 폴리에스테르 필름이 다음 관계식(2), (3) 및 (4)를 만족하는 자기기록 매체 :

$$1.600 \leq \bar{n} \leq 1.606 \quad (2)$$

$$\Delta p \leq 1.43\bar{n} - 2.128 \quad (3)$$

$$\Delta n \leq 20 \times 10^{-3} \quad (4)$$

상기식에서, \bar{n} 은 평균 굴절율을 나타내고, p 는 표면 배향도를 나타내며, n 은 복굴절률을 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 돌기로부터 유래되고 상기 2축 배향된 폴리에스테르 필름의 표면 1mm²당 2μm이상의 주축을 갖는 돌기 및 요부쌍의 수 A가 다음 관계식(5)을 만족하는 자기기록 매체 :

$$5 \leq A \dots\dots\dots (5)$$

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 2축 배향된 폴리에스테르 필름이 폴리에스테르 100중량부에 대해 평균 직경 0.1 내지 0.6μm를 갖는 소직경 내부입자 0.1 내지 1.0 중량부와 평균직경 0.4 내지 1.0μm를 갖는 큰 직경 불활성 부가 입자 0 내지 0.1중량부를 함유하는 자기기록 매체.

청구항 6

폴리에스테르 100중량부에 대하여 평균직경 0.1 내지 1.5μm의 내부 입자 및/또는 평균직경 0.1 내지 1.0μm 불활성 부가 입자 0.001 내지 1.0중량부를 함유하는 폴리에스테르 중합체를 폴리에스테르 100 중량부에 대하여 각각 서로 다른 18이상의 탄소수를 갖는 고급지방족 모노카르복시산 혼합물 및/또는 각각 서로 다른 18이상의 탄소수를 갖는 그유도체의 혼합물로 구성되고, 34이상의 탄소원자를 갖는 하기 일반식(1)의 고급 지방족 모노카르복시산 및/또는 34이상의 탄소원자를 갖는 그의 유도체 10중량%이상을 함유하고 80 내지 200℃의 융점을 갖는 유기 윤활제 0.005 내지 2중량부와 혼합하고; 그 혼합물을 250 내지 310℃에서 무정형 필름으로 용융압출하고; 연신후의 복굴절률이 0.030 내지 0.130으로 되도록 무정형 필름을 75 내지 140℃에서 2.0 내지 8.0배까지 종방향으로 연신시키고; 그 결과 얻어진 필름을 90내지 150℃에서 2.0 내지 5.0 배까지 횡방향으로 연신시키고; 이와 같이 2축 연신된 필름을 200 내지 240℃에서 1 내지 60초동안 열경화시켜 평균표면조도 Ra 0.005 내지 0.013μm, 필름-필름의 정마찰계수(μs) 0.28이하, 필름-필름의 동마찰계수(μd) 0.28이하 및 50회 반복이동시의 최대마찰계수 0.30이하인 2축 배향 폴리에스테르 필름을 얻고; 그리고 상기 2축 폴리에스테르 필름의 1면에 자기층을 형성하는 단계로 구성되는 자기기록 매체의 제조방법.



상기 식에서, R₁은 10이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시 또는 알킬기이고, R₂는 10이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 20이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시이고, R₃는 수소원자, 10이상의 탄소원자를 갖는 알킬기, 또는 20이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시이고, R₄는 수소원자, 금속, 10이상의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 20이상의 탄소원자를 갖는 불포화탄화수소시이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄에서 탄소원자의 총수는 16이상임.