

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B29C 59/16

B32B 27/36

G11B 5/84

G11B 5/73



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00819298.7

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1212227C

[22] 申请日 2000.3.7 [21] 申请号 00819298.7

[86] 国际申请 PCT/JP2000/001367 2000.3.7

[87] 国际公布 WO2001/066336 日 2001.9.13

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.6

[71] 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 恒川哲也 中岛彰二 中森由佳里

琴浦正晃

审查员 齐宏毅

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 陈海红

权利要求书 2 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 聚酯薄膜及其制备方法

[57] 摘要

作为例如数字记录方式的盒式磁带等磁性记录介质的基膜特别有用的聚酯薄膜，及其制造方法。通过在未拉伸阶段或拉伸完成前阶段的薄膜表面照射紫外光，使在该表面中形成细微突起，制造聚酯薄膜。薄膜表面的细微突起是，该表面的十点平均粗糙度  $R_z$  和中心线平均粗糙度  $R_a$  之比 ( $R_z/R_a$ ) 小于 20，表层部分的羧基浓度和内部的羧基浓度之比通过细微突起的个数未特定。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种聚酯薄膜的制造方法, 其特征在于, 对薄膜的至少一侧照射紫外光, 使该表面中形成细微突起, 使不含高度为 10nm 或其以上的突起的薄膜表面部分占全薄膜表面的 5% 或其以上, 并且在该薄膜表面部分中突起高度在 3nm 或其以上、小于 5nm 的突起个数为  $1 \times 10^6$  个 /  $\text{mm}^2$  或其以上、少于  $1 \times 10^9$  个 /  $\text{mm}^2$ , 紫外光照射是, 用具有 270 ~ 300nm 波长的光的相对强度为 10% 或以上, 并且实质上不含不到 250nm 波长的光的光源进行照射。

2. 如权利要求 1 记载的聚酯薄膜的制造方法, 其特征在于, 紫外光照射的能量密度在  $0.1\text{J} \sim 10\text{J} / \text{cm}^2$ , 并且照射时间是 0.01 ~ 100 秒。

3. 如权利要求 1 记载的聚酯薄膜的制造方法, 其特征在于, 对薄膜的至少一侧表面照射紫外光后, 在薄膜的长度方向和 / 或宽度方向进行拉伸。

4. 一种聚酯薄膜, 其特征在于, 在薄膜的至少一侧表面上存在细微突起, 该表面中的十点平均粗糙度  $R_z$  和中心线平均粗糙度  $R_a$  之比 ( $R_z/R_a$ ) 小于 20, 并且形成该表面的薄层体的表层部分中的羧基浓度比该薄层体薄膜内部的羧基浓度大。

5. 一种聚酯薄膜, 其特征在于, 在薄膜的至少一侧表面上存在细微突起, 该表面的十点平均粗糙度  $R_z$  和中心线平均粗糙度  $R_a$  之比 ( $R_z/R_a$ ) 小于 20, 并且形成该表面的薄层体的表层部分中的羧基浓度比该薄层体薄膜内部的羧基浓度大, 而且, 不含高度为 10nm 或其以上的突起的薄膜表面部分占全薄膜表面的 5% 或以上, 并且在该薄膜表面部分中突起高度在 3nm 或以上、小于 5nm 的突起个数为  $1 \times 10^6$  个 /  $\text{mm}^2$  或以上、少于  $1 \times 10^9$  个 /  $\text{mm}^2$ 。

6. 如权利要求 4 或 5 中记载的聚酯薄膜, 其特征在于, 形成存在细微突起表面的薄层体的表层部分和薄层体内部的羧基浓度之差为 0.001 或以上。

7. 如权利要求 5 记载的聚酯薄膜, 其特征在于, 在不含高度为 10nm 或其以上的突起的薄膜表面部分中, 突起高度阈值为 3nm 的粒度在  $1\text{nm}^2$  或以上、小于  $5000\text{nm}^2$ 。

8. 如权利要求 4 或 5 记载的聚酯薄膜, 其特征在于, 含有 0.01 重量%

或以上、小于1重量%的单分散粒子的粒子径和/或凝集粒子的原始粒子径为1nm或以上、小于300nm的粒子。

9. 如权利要求4或5记载的聚酯薄膜, 其特征在于, 是层压结构, 将通过紫外线照射在表面形成细微突起的聚酯层层压在另一聚酯层的至少一个表面而形成。

10. 一种磁性记录介质, 其特征在于, 在如权利要求4或5记载的聚酯薄膜的存在细微突起的表面上设有磁性层。

11. 如权利要求10记载的磁性记录介质, 其特征在于, 该记录介质是数字记录方式的盒式磁带。

12. 如权利要求10记载的磁性记录介质, 其特征在于, 所说的磁性层是强磁性金属薄膜层。

## 聚酯薄膜及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及在表面形成了细微突起的聚酯薄膜。更详细地说，涉及不仅移动性（走行性）、耐磨性优异，而且生产性极其优异的，可制成在作为磁性记录介质用基材使用时，特别是设有强磁性金属薄膜层时输出功率特性优异的磁性记录介质的聚酯薄膜，及其制备方法。

### 背景技术

聚酯薄膜可进行从其他树脂原料得不到的大面积薄膜的连续生产，充分发挥其在强度、耐久性、透明性、柔软性、表面特性等中可赋予优异特性的优异特点，被广泛用于磁性记录材料用、包装材料用、农业材料用、建筑材料用等大量需求的领域中。其中，双轴取向聚酯薄膜，由于其优异的机械特性、热特性、电特性、耐药品性，被用于各种领域，特别是作为磁带用基膜的有用性处于其他薄膜难以仿效的状况。

近年来，在聚酯薄膜的加工工序、磁性记录介质制造时的磁性层的蒸镀和涂布工序、或热敏复制材料制造时热敏复制层涂布等工序中，要求进一步提高加工速度，或进一步提高最终产品的品质。伴随着这些要求，在聚酯薄膜中要求具有更好的移动性、耐磨性的表面。

为了满足上述要求，已知在聚酯薄膜表面上均一地形成细微的突起是有效的。例如，为了在薄膜表面形成细微突起，已知使之含有以胶体状二氧化硅为代表的实质上球形的二氧化硅粒子的聚酯薄膜（例如，特开昭 59-171623 号公报）。另外，还已知在基层上层压了含有为在表面形成突起的细微粒子的薄膜层的聚酯薄膜（例如，特开昭 62-130848 号公报、特开平 2-77431 号公报、特开平 8-30958 号公报）。

另外，磁性记录介质逐年被高密度化，记录波长变短，记录方式也从模拟方式转移到数字方式。在形成基膜的一侧表面上设有强磁性金属薄膜

层的磁性记录介质时，虽然在超平坦的薄膜表面中设置了强磁性的金属薄膜层，但是由于强磁性薄膜层的厚度通常为  $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$  非常薄，基膜的表面形状直接形成强磁性薄膜的表面形状。因此，为了降低基膜表面的突起高度，获得平坦性和易滑性，强烈要求以高密度地形成超细微的突起，急切期望开发具有满足该要求的表面的薄膜。

但是，如果使薄膜表面含有大量的超细微粒子，由于粒子凝集引起粗大突起的形成不可避免，因此使之通过粒子高密度地形成均一的细微突起是困难的。粒子的添加，虽然在赋予薄膜易滑性、减小在薄膜制膜工序或加工工序中与搬送辊的摩擦系数中是有效的，但是，存在粗大突起在搬送辊上脱落给薄膜造成伤害的问题，以及从该薄膜制造的磁带的输出功率特性降低的问题。因此，在工业生产中采用将含有粒子的方法作为高密度形成超细微突起的手段是非常困难的。

另外，还已知不依赖该含有粒子的方法，利用聚酯的结晶化在表面形成所需的细微突起的方法（例如，特开平 7-1575 号公报）。如果使用该利用聚酯的结晶化的方法，由于在粒子周围不产生空隙，因此移动性、耐磨性良好。

作为利用该聚酯的结晶化的技术，已知卷在加热辊上进行热处理的方法，用红外线加热器进行热处理的方法，使用拉幅机进行加热的方法，但是从生产性考虑，存在下述（1）、（2）的大问题。另外，该现有的加热方法，由于是对薄膜总体进行加热，因此存在频繁发生由于薄膜的松弛或粘着引起的故障的问题。

（1） 由于制膜时的温度不均等，装置的变动因素引起细微突起的个数变化，稳定地获得品质一致的高品质的聚酯薄膜是困难的。

（2） 由于由聚酯的结晶化形成细微突起需要相当长的时间，因此不能提高制膜速度。

另一方面，对薄膜进行紫外线照射，一直在薄膜表面化学性状的改性或图案化中使用。例如，将紫外线固化性树脂等化学物质涂布或层压在聚酯树脂薄膜表面，改善接着性、粘着性、抗静电性、机械特性、光学特性等时，或使用感光性树脂形成图案时，进行紫外线照射（例如，特开平 11

- 65130 号公报)。另外, 也有在薄膜表面上形成含有粉粒体的紫外线固化性树脂层, 使紫外线照射该固化性树脂层在表面形成凹凸图案的方法(例如, 特开平 11-277451 号公报, 特开平 10-296944 号公报)。另外, 作为将薄膜表面化学改质的方法, 还有组合臭氧处理和紫外线处理使之产生活性氧, 提高薄膜表面的接着性的方法(例如, 特开平 5-68934 号公报, 特开平 11-236460 号公报)。

这样, 对薄膜的紫外线照射, 被用于如紫外线固化性树脂的固化那样的使薄膜表面涂布的化学物质变性, 或如提高表面接着性那样的使薄膜表面的化学性状变性。

本发明的目的在于提供不仅表面移动性、耐磨性优异, 而且在形成磁性记录介质时输出功率特性优异, 进一步在生产性、工序简化、成本等方面也优异的高品质聚酯薄膜, 及其制备方法。

## 发明内容

本发明者为达到上述目的进行了深入细致的研究, 结果发现, 如果通过利用紫外线照射引起电子迁移的内部加热方式使表面形成突起, 可在照射表面稳定地形成细微突起, 与通过热风、加热辊, 或红外线加热器等热传导或热辐射型外部加热进行的现有的表面突起形成技术相比, 可形成非常优异的聚酯薄膜表面, 由此, 完成了本发明。

即, 本发明的聚酯薄膜的制造方法, 其特征在于, 对薄膜的至少一侧表面照射紫外光, 使该表面上形式细微突起。

通过这样的紫外线照射, 可进一步选择地加热薄膜表面, 因此, 聚酯表面的细微突起的形成变的极其容易, 通过紫外线照射使之形成聚酯的高级结构使之形成细微突起是稳定的, 可有效进行, 可生产性良好地制造耐磨性、移动性优异, 具有稳定的在磁性记录介质中适用的表面性状的聚酯薄膜。

因此, 如果将本发明的薄膜作为基膜使用时, 可稳定地生产输出功率特性优异的磁性记录介质。

因此, 本发明的聚酯的制造方法中包含如下的优选实施方案。

(a) 紫外线照射是使用具有270~300nm波长的光的相对强度在10%或以上,并且实质上不含不到250nm波长的光作为照射光源进行的。

(b) 紫外线照射时的能量密度为 $0.1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ ,照射时间为0.01~100秒。

(c) 对薄膜的至少一侧表面照射紫外光后,在薄膜的长度方向和/或宽度方向进行拉伸。

因此,按照本发明方法得到的薄膜,具有下列特征:①在薄膜的至少一侧表面中存在细微突起,该表面中十点平均粗度 $R_z$ 和中心线平均粗度 $R_a$ 之比( $R_z/R_a$ )小于20,形成该表面的薄层体的表层部的羧基浓度比该薄层体内部的羧基浓度大,和/或②不含高度10nm或以上的突起的薄膜表面部分占全薄膜表面的5%或以上,并且,该薄膜表面部分中突起高度3nm或以上、不到5nm的突起的个数在 $1 \times 10^6$ 个/ $\text{mm}^2$ 或以上、不到 $1 \times 10^9$ 个/ $\text{mm}^2$ 。

该聚酯薄膜包含如下的优选实施方案。

(a) 形成存在细微突起表面的薄层体的表层部分和该薄层体内部的羧基浓度差在0.001或以上。

(b) 在不含高度10nm或以上的突起的薄膜表面部分中,突起高度阈值是3nm的粒度在 $1 \text{ nm}^2$ 以上、不到 $5000 \text{ nm}^2$ 。

(c) 含有0.01重量%或以上、不到1重量%的单分散粒子的粒子径和/或凝集粒子的原始粒子径在1nm或以上、不到300nm的粒子。

(d) 是将聚酯A为主要成分的A层层压在以聚酯B为主要成分的B层的至少一面上形成的层压薄膜。

### 发明的优选实施方案

下面对本发明进行详细说明。

在本发明中所说的聚酯是指通过二醇和二羧酸缩合得到的聚合物。二羧酸可列举对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸、己二酸、癸二酸等,另外,二醇可列举乙二醇、三甲撑二醇、四甲撑二醇、环己烷二甲醇等。作为具体可使用的聚酯,可列举的有,例如,聚对苯二甲酸甲撑二醇酯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丙二醇酯,聚间苯二甲

酸乙二醇酯，对苯二甲酸四甲撑二醇酯，聚对羟基苯甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯，聚-2,6-萘二甲酸乙二醇酯等。

当然，这些聚酯可以是均聚物也可以是共聚物，作为共聚成分，也可使用，例如，二甘醇、新戊二醇、聚亚烷基二醇等二醇成分，己二酸、癸二酸、苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸等二羧酸成分。

另外，除上述二羧酸成分或二醇成分以外，以不损害本发明效果程度的少量，可进一步使对羟基苯甲酸、间羟基苯甲酸、2,6-羟基萘甲酸等芳香族羟基羧酸和对氨基苯酚、对氨基己苯甲酸等共聚。

在本发明的聚酯薄膜中，在不损害本发明效果的范围内，可以掺合使用作为基质使用的聚酯以外的不同种的聚合物。掺合该不同种聚合物时的掺合比率是，相对于聚酯100重量份，优选0.1~30重量份，更优选0.5~15重量份，最优选1~10重量份。作为不同种聚合物的优选例子，有聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、主链中具有内消旋配合基（液晶性取代基）的共聚聚酯，聚碳酸酯，数均分子量20000以下的苯乙烯类聚合物等。

另外，也可使用聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯的掺合物等，前述聚酯之间适当掺合的聚合物。

本发明的聚酯薄膜的固有粘度优选0.55~1.0。更优选固有粘度范围是0.60~0.9，最优选0.65~0.8。薄膜的固有粘度如果超过1.0，有时很难在聚酯表面上形成细微突起，另外，与此相反，如果薄膜的固有粘度不足0.55，制膜时容易多发薄膜破裂的情况。

在本发明所说的紫外光，是含有波长400nm以下的光，其中，优选选择照射270~330nm波长的光。因此，作为光源，优选照射具有270~300nm波长的光的相对强度在10%或以上的光的装置。而且，优选不到250nm波长的光实质上被滤掉不含该光的光。即，优选使用照射不到250nm波长的光的相对强度不到1%的光的光源。如果具有270~300nm波长的光的相对强度不到10%时，如果不提高照射时的能量密度时会出现在薄膜表面上很难形成细微突起的情况，在突起形成中需要较长时间，所以，在成本上是不利的。另外，如果对薄膜照射不到250nm波长的光，聚酯薄膜的光劣化变得严重，薄膜表面的耐磨性恶化很多，因此应该注意。波长270~300nm



的光的相对强度，更优选在 25% 或以上，优选在 35% 或以上。

作为在本发明使用的光源，具体可使用高压汞灯或金属卤化物灯等灯，优选可使用激光照射装置，特别优选金属卤化物型的光源。

将灯作为光源使用时，其样式可以是聚光型、平行型（半聚光型）、扩散型中的任一种，可根据使用的聚合物的组成，制造条件，使用设备的情况等适当选择。

作为光源使用激光照射装置时，对此虽然没有特别的限制，但是照射 270~330nm 波长的激光装置特别有效。

另外，在本发明中的紫外线照射中，由于优选选择使用 270~330nm 波长的光，因此也可组合使用各种光学滤光器。作为该光学滤光器，可列举光干涉滤光器，带通滤光器，滤掉短波长用滤光器，滤掉长波长用滤光器，石英玻璃或彩色玻璃等吸收材料等。

在本发明中，优选向待形成细微突起的薄膜表面上，在 0.01~100 秒时间范围内照射具有  $0.1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$  的能量密度的紫外光。在本发明所说的能量密度是指，通过具有检知 300~390nm 波长光的传感器的 UV 强度计测定的累积值。

在能量密度不到  $0.1 \text{ J/cm}^2$ ，或照射时间不到 0.01 秒时，很难形成细微突起，另外，与此相反，如果能量密度超过  $10 \text{ J/cm}^2$ ，或照射时间超过 100 秒，表面劣化变得严重，或有耐磨性恶化的情况，因此因该注意。

更优选的照射条件是，以  $0.2 \sim 5 \text{ J/cm}^2$  的能量密度照射时间为 0.1~20 秒，进一步优选的照射条件是，以  $0.4 \sim 3 \text{ J/cm}^2$  的能量密度照射时间为 0.2~10 秒。

另外，在本发明中，对薄膜表面照射紫外线后，优选在薄膜的长度方向和/或宽度方向进行拉伸，特别优选在双轴取向聚脂薄膜的长度方向和/或宽度方向的拉伸前进行本发明方法的紫外线照射。在本发明所说的双轴取向聚酯薄膜是在薄膜的纵方向和横方向上赋予取向的聚酯薄膜。这里，薄膜的纵方向是薄膜的长度方向，横方向是指薄膜的宽度方向。

从耐划伤性的观点考虑，优选本发明聚酯薄膜表面的面取向度  $f_n$  是 0.08~0.20，更优选 0.10~0.19。

作为照射紫外线对象的薄膜，可以通过挤出·流延工序得到的未拉伸的薄膜，或将其沿薄膜的纵方向和/或横方向实施拉伸后的薄膜中的任一种，其中，优选对未拉伸薄膜，沿纵方向实施了轻微拉伸的微取向薄膜，或在纵方向中拉伸的一轴拉伸薄膜进行紫外线照射，最优选对未拉伸薄膜进行紫外线照射。

通过上述的紫外线照射方法得到的本发明的聚酯薄膜，在薄膜的至少一侧面中，表面的十点平均粗糙度  $R_z$  和中心线平均粗糙度  $R_a$  之比 ( $R_z/R_a$ ) 不止于 20，形成该表面的薄层体的表层部分中的羧基浓度比该薄层体薄膜内部的羧基浓度大。在十点平均粗糙度  $R_z$  和中心线平均粗糙度  $R_a$  之比 ( $R_z/R_a$ ) 在 20 以上时，由于薄膜表面突起的高度的均一性变得不充分，因此，薄膜表面的耐磨性变得不充分，在制成磁带时也不能满足输出功率特性。

另外，在薄膜表面形成细微突起后，为了提高耐磨性和制成磁带时的输出功率特性，优选表面粗糙度  $R_z/R_a$  的值较低，但是由于  $R_z/R_a$  的值不足 2 时，薄膜的工业制造是极其困难的，例如，即使可制造，薄膜的生产性差的情况很多，因此，优选将 2 作为下限值。薄膜表面的十点平均粗糙度  $R_z$  和中心线平均粗糙度  $R_a$  之比 ( $R_z/R_a$ ) 更优选不足小于 15，进一步优选小于 10。

另外，优选该表面的中心线平均粗糙度  $R_a$  为 0.3~200nm，更优选 0.4~100nm，进一步优选 0.5~30nm。

在本发明的薄膜中，为获得作为本发明目的的薄膜特性，必须使形成细微突起的某个表面的薄膜薄层体的表层部分中的羧基浓度比该薄层体内部的羧基浓度大。优选形成细微突起的薄层体的表层部分中的羧基浓度与薄层体内部的羧基浓度之差(表层部分的羧基浓度-内部的羧基浓度)为 0.001 或以上、小于 0.020，更优选是 0.003 或以上、小于 0.015。在所述表层部分的羧基浓度和薄层体内部的羧基浓度之差在 0.020 或以上时，由于表面劣化，耐磨性恶化，应该注意。

在本发明的薄膜中，不含高度为 10nm 或以上的突起的薄膜表面部分占全薄膜表面的 5% 或以上，优选 10% 或以上，在该表面部分中突起高度在

3nm 或以上、小于 5nm 的表面突起个数为  $1 \times 10^6$  个 /  $\text{mm}^2$  或以上、小于  $1 \times 10^9$  个 /  $\text{mm}^2$ ，优选  $2 \times 10^6$  个 /  $\text{mm}^2$  或以上、小于  $5 \times 10^8$  个 /  $\text{mm}^2$ ，更优选  $5 \times 10^6$  个 /  $\text{mm}^2$  或以上、小于  $8 \times 10^7$  个 /  $\text{mm}^2$ 。薄膜表面全体仅由高度小于 10nm 的突起形成虽然在工业上是可能的，但是优选不含高度为 10nm 或以上突起的薄膜表面的比率上限为 95% 或以下。如果在上述范围以外，薄膜的移动性变差，加工性或在薄膜制膜·加工工序中擦伤等薄膜表面缺陷成为问题，而且也有工程污染成为问题的情况。

在不合高度为 10nm 或以上突起的薄膜表面部分（用原子间力显微镜（AFM）观察在视野  $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$  测定）中，突起高度阈值为 3nm 中的粒度在  $1\text{nm}^2$  或以上、小于  $5000\text{nm}^2$ 。

在不合高度为 10nm 或以上的突起的薄膜表面部分中，高度在 3nm 或以上，小于 5nm 的表面突起的个数如果在上述范围以外，由于很难获得优异的移动性，耐擦伤性，因此不是优选的。通过大量形成这样的细微突起，可减低薄膜与其接触对象的摩擦，由此可进一步提高耐擦伤性或磁带的输出功率特性，因此是优选的。

在本发明的薄膜中，在上述 AFM 测定法中将观察视野增大为  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ，取出 AFM 图像，测定 3nm 或以上的高度突起的个数时，其突起的个数优选是  $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$  个 /  $\text{mm}^2$ ，另外，从移动性、耐擦伤性的观点考虑，更优选是  $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^7$  个 /  $\text{mm}^2$ 。

通过本发明的紫外线照射形成的薄膜表面的细微突起，由于基本不是将含有粒子作为核的物质，因此与含有粒子形成的细微突起相比具有较低的硬度。由于用本发明方法形成的细微突起比较柔软，即使薄膜在塑料制的导向装置上移动时，导向装置的磨损变小，可消除引起导向装置表面磨损的问题。另外，由于突起比较柔软且突起高度是均一的，因此也可解决在磁性记录介质用途中利用磁性阻力效果的 MR 磁头（Magneto Resistance Head）的磨损问题。

通过紫外线照射形成的本发明的薄膜表面的突起，是否以含有粒子作为核，可用下列方法判定，优选不将含有粒子作为核的突起的比例在 70% 以上。

在薄膜厚度方向上通过适当的溶剂将作为对象的突起的下部进行侵蚀，形成该突起的起因物作为不溶物残存时，作为从外部添加的粒子或从内部析出的粒子为核的突起（I）。没有物质作为不溶物残存时，作为没有粒子作为核的突起（II）。作为前述溶剂，例如，优选使用苯酚/四氯化碳（重量比 6:4）的混合溶剂等。用该方法在视野为约  $1\text{mm}^2$  测定，求出（I）的频度和（II）的频度，将  $(II) / [(I) + (II)]$  的值作为没有将含有粒子作为核的突起的比例。

另外，作为判定表面突起是否以含有粒子作为核的判定方法有，用屏幕式电子显微镜（TEM）观察薄膜断面的超薄切片，观测到的薄膜厚度方向的粒子长度在薄膜表面突起的平均高度以上的情况，判定为将粒子作为核的突起的方法。另外，判定表面突起是否为以含有粒子作为核的突起的判定方法并不限于上述方法，也可使用其它合适的方法。

在本发明的聚酯薄膜中，从表面突起形成的观点出发虽然含有粒子不是必须的，但是只要在不损害本发明效果的范围内，也可在薄膜中添加无机粒子或有机粒子、其它各种添加剂，例如，抗氧化剂，抗静电剂，结晶核剂等。

作为无机粒子的具体例，可使用氧化硅，氧化铝，氧化镁，二氧化钛等氧化物，高岭土、滑石、蒙脱石等复合氧化物，碳酸钙，碳酸钡等碳酸盐，硫酸钙、硫酸钡等硫酸盐，钛酸钡、钛酸钾等钛酸盐，磷酸钙，磷酸氢钙，磷酸二氢钙等磷酸盐，但是并不限于这些。另外，根据本发明的目的，可使用其中的 2 种或以上。

作为有机粒子的具体例，可使用聚苯乙烯或交联聚苯乙烯粒子，苯乙烯·丙烯酸类或丙烯酸类的交联粒子，苯乙烯·甲基丙烯酸类、甲基丙烯酸类的交联粒子，苯并鸟粪胺·甲醛，硅酮、聚四氟乙烯等粒子，但是并不限于这些，构成粒子的部分中，只要至少一部分是相对于聚酯不溶的有机高分子微粒子的任何粒子都可以。

含有这些粒子时，单分散粒子的粒子径和 / 或凝集粒子的原始粒子径为  $1\text{nm}$  或以上、小于  $300\text{nm}$ ，优选  $5\text{nm}$  或以上、小于  $200\text{nm}$ ，更优选  $10\text{nm}$  或以上、小于  $100\text{nm}$ 。如果粒子径不到  $1\text{nm}$ ，由于粒子容易凝集，会形成粗

大的突起。如果在 300nm 以上，很难获得优异的耐磨性或磁带的输出功率特性。另外，粒子的含有量在 0.01 重量%或以上、小于 1 重量%，优选 0.05 重量%或以上、小于 0.5 重量%。在粒子含有量为 1 重量%以上时，不仅很难获得本发明的薄膜，而且由于该粒子的凝集很容易形成粗大突起，因此很难获得耐磨性或制成磁带时的输出功率特性。

在由单膜结构的聚酯形成的薄膜时，可以按照本发明只对薄膜的最表层部分进行紫外照射形成细微突起。因此，本发明的薄膜虽然可以是单膜，但是为了形成多个细微突起，或在薄膜表里形成不同的表面突起，优选将薄膜制成层压结构。另外，薄膜结构是层压结构时，表面的薄层体是薄膜表面的层压部分，当薄膜结构是单层时，薄层体是指薄膜全体。

另外，薄膜结构是层压结构时，优选将通过紫外线照射在表面形成细微突起的聚酯层（A 层）层压在另一聚酯层（B 层）的至少一个表面。层压结构是 A/B 的 2 层结构时，B 层可含有粒子也可不含粒子，但是从薄膜的操作性或卷绕性考虑优选含有粒子。在 A 层 B 层都含有粒子时，优选 B 层含有的粒子比 A 层中含有的粒子更大。

将本发明的薄膜作为磁性记录介质用基膜使用时，优选在通过紫外线照射表面形成突起的表面侧，在前述层压结构时优选在 A 层侧的表面上设置磁性层，但是对此没有特别的限制。

另外，在本发明，优选薄膜至少一侧表面的表层部分和薄膜中央层的通过拉曼分光法得到的结晶性参数的差在 1.0 或以下。通过拉曼分光法得到的结晶性参数之差如果超过 1.0，在卷成卷的状态在高温·高湿下保存时生成的卷曲量容易变大，容易损坏薄膜的平面性。在磁带用途中，薄膜的平面性恶化，引起磁带和磁头的密着性不良，发生输出功率降低。

本发明中的薄膜整体的厚度，可根据薄膜的用途，使用目的适当决定。在磁性材料用途中，通过优选 1~20 $\mu\text{m}$ ，其中，在高密度磁性记录涂布型介质用途中，优选 2~9 $\mu\text{m}$ ，在高密度磁性记录蒸镀型介质用途中，优选 3~9 $\mu\text{m}$ 。在软盘用途中，优选 30~100 $\mu\text{m}$ 。另外，在工业材料有关用途上，例如，热转印色带用途中，优选 1~6 $\mu\text{m}$ ，在电容器用途中，优选 0.5~10 $\mu\text{m}$ ，在热敏孔版原纸用途中，优选 0.5~5 $\mu\text{m}$ 。

下面，对聚酯薄膜的制造方法进行进一步具体说明。但是，本发明并不限于以下制造例。

本发明中使用的聚酯可使用通过常规制造方法得到的聚酯。另外，在使聚酯中含有粒子的情况下，可在聚合前、聚合中、聚合后的任一时期添加粒子，但是优选将粒子制成在二醇成分（乙二醇）中的浆液状态，与聚合完成前的聚酯混合，使之分散，使该乙二醇成分与给定的二羧酸成分聚合。通过将粒子的乙二醇浆液在 150℃ ~ 230℃，特别是在 180℃ ~ 210℃ 的温度热处理 30 分钟 ~ 5 小时，优选 1 ~ 3 小时，对进一步提高本发明效果中是有效的。

作为调节粒子含有量的方法，在制膜时将高浓度的粒子母体小球用实质上不含粒子的聚合物稀释调节含有量的方法是有效的。

下面，以由聚酯 A 形成的 A 层和聚酯 B 形成的 B 层形成 A/B 的 2 层结构的层压聚酯薄膜的情况为例进行说明。作为本发明中使用的聚酯，优选由对苯二甲酸乙二醇酯为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）。PET 可以用直接聚合法和 DMT 法中的任一种制造，但是在 DMT 法时，作为酯交换催化剂优选使用醋酸钙。另外，在聚合阶段，没有特别的限制，但是优选使用锆化合物作为聚合催化剂使用。作为锆催化剂，如公知的那样，可使用（1）无定形氧化锆，（2）5 $\mu\text{m}$  或以下的结晶性氧化锆，（3）在碱金属或碱土金属或它们的化合物存在下将氧化锆溶解于二元醇形成的溶液，和（4）将氧化锆溶解在水中，向其中加入二元醇蒸除水调制的氧化锆的二元醇溶液等。

另外，聚酯的溶液混浊度在 5% 或以下，优选 3% 或以下，更优选 1% 或以下。如果溶液混浊度大于 5%，聚合物中析出粒子或添加粒子量变多，得不到本发明目的的表面，而且耐磨性容易恶化。

将聚酯 A 和聚酯 B 的原料，分别在 180℃ 真空干燥 3 小时以上后，在不降低固有粘度的条件下供给到在氮气流或真空下加热到 270 ~ 310℃ 的单轴或双轴挤出机的 2 台挤出机中，从 T 型模具口挤出片状。聚酯 A 和聚酯 B 在聚合物管或模具出口的阶段进行层压。

接着，使该熔融的层压片材用静电力密着在表面温度冷却至 10 ~ 40℃

的滚筒上，冷却固化，将得到实质上非结晶状态的未拉伸层压薄膜。此时，在聚物流路中设置静态混合器、齿轮泵，控制聚合物挤出量，调节各层的层压厚度的方法在获得本发明效果中是有效的。

接着，对这里得到的未拉伸薄膜，照射具有  $0.1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$  能量密度的紫外线，照射时间在  $0.01 \sim 100$  秒范围内。如上所述，紫外线的照射，可在刚得到未拉伸薄膜后，也可在实施了微拉伸薄膜后，也可在纵向和/或横向拉伸后，但是在本发明中优选对未拉伸的薄膜进行照射。照射紫外线的气氛，可在室温条件或  $50 \sim 200^\circ\text{C}$  的加热条件下等任一条件下，但在本发明中，在室温条件下照射紫外线由于在工序的简略化、生产性的方面是优异的，因此是优选的。

之后，根据需要，将未拉伸薄膜进行双轴拉伸，双轴取向。作为拉伸方法，可使用依次双轴拉伸法或同时双轴拉伸法。开始进行长度方向，然后进行宽度方向拉伸的依次双轴拉伸法，不发生拉伸破裂，在得到本发明的薄膜中是有效的。长度方向的拉伸，通常是使用辊子进行，拉伸温度为  $80 \sim 180^\circ\text{C}$ ，优选  $90 \sim 150^\circ\text{C}$ 。长度方向的拉伸，在比聚酯 A 的玻璃化温度  $T_g$  高  $15^\circ\text{C}$  或以上的高温下进行 1 段或 1 段以上的多阶段，在  $2 \sim 8$  倍，优选  $2.5 \sim 7$  倍的范围进行拉伸，由于容易得到本发明的薄膜，因此是优选的。

宽度方向的拉伸，可使用公知的拉幅机，在  $90 \sim 160^\circ\text{C}$ ，优选  $100 \sim 150^\circ\text{C}$  的拉伸温度下，进行  $2.5 \sim 6$  倍，优选  $3 \sim 5$  倍的拉伸，在宽度方向的拉伸速度为  $3000 \sim 30000\% / \text{分}$ 。然后将该拉伸薄膜进行热处理。此时的热处理可以在温度  $180 \sim 250^\circ\text{C}$ ，特别是  $200 \sim 240^\circ\text{C}$  进行  $1 \sim 20$  秒。接着，在  $100 \sim 180^\circ\text{C}$  中间冷却后，如果需要，对纵向和横向实施松弛处理的同时，将薄膜冷却至室温卷绕，得到目的双轴取向的聚酯薄膜。此时，为在纵向或横向上进一步提高强度时，在进行前述热处理前，优选在纵·横方向上再拉伸。此时的拉伸条件，优选拉伸温度为  $110 \sim 150^\circ\text{C}$ ，拉伸倍率为  $1.1 \sim 1.8$ 。

在上述制造例中，显示的是通过依次双轴拉伸机的制造例，也可使用同时双轴拉伸装置制造，此时，优选夹子的驱动方式是线性电动机方式的拉伸装置。

### [物性值的评价方法]

#### (1) 波长 270~300nm 的光的相对强度 (%)

在 25℃, 60RH, 1 大气压的条件下, 使用分光器, 测定从光源发出的光的光谱 (波长 (nm) 对发光强度 (mJ))。解析在此得到的发光光谱数据, 从下述式子求出波长 270~300nm 的光的相对强度。

相对强度 = [ (发光光谱中 270~300nm 的发光强度的积分值) / 最大发光强度 ] × 100 (%)

这里, 最大发光强度是指, 在发光光谱中显示最大强度的波长的发光强度, 在本发明中优选使用的紫外线灯是在 365nm 或 254nm 的发光强度是最大发光强度。

#### (2) 紫外光能量密度 (J/cm<sup>2</sup>)

使用日本电池 (株) 制的紫外线强度计 (UV350N 型), 测定累积值。

#### (3) 薄膜的羧基浓度

使用 ESCA, 按照中山等的文献 (Y. Nakayama et al., "Surface and Interface analysis" vol 24, 711(1996)) 中记载的方法测定。测定装置和条件如下。测定用样品通过三氟乙醇将羧基气相标记后使用。将结合能量调整至 C1s 的峰值为 284.6eV。羧基浓度用相对于检出深度中的碳原子数的比率算出。

薄层体薄膜内部的羧基浓度的测定中, 用旋转涂料器向薄膜表面滴加六氟异丙醇溶解, 或用剃刀刃削取表层部分, 削成薄层体本来厚度的 1/2 厚, 之后, 实施前述羧基的标记化进行测定。

#### (测定装置)

装置本体: SSX-100 (美国 SSI 公司制)

X 线源: Al-K $\alpha$  (10kV, 20mA)

#### (测定条件)

真空度:  $5 \times 10^{-7}$ Pa

光电子脱出角: 35°

#### (4) 薄膜的表面粗糙度 Ra、Rz

使用小坂研究所制的高精度薄膜段差测定器 ET-10, 测定中心线平均



粗糙度 Ra 和十点平均粗糙度 Rz (两者的单位都是 nm)。条件如下所示,沿薄膜宽度方向进行扫描,进行 20 次测定,取其平均值。

(测定条件)

触针顶端半径:  $0.5\mu\text{m}$

触针荷重: 5mg

测定长度: 0.5mm

切断值: 0.08mm

(5) 相对于薄膜的全表面(薄膜单侧的表面),不含高度为 10nm 或以上突起的薄膜表面部分的比率的测定

使用原子间力显微镜 (AFM), 在以下条件测定薄膜表面。

(测定条件)

装置: NanoScope III AFM (Digital Instruments 公司制)

悬臂: 硅单结晶

扫描方式: 轻叩 (タッピング) 方式

扫描范围:  $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$

扫描速度: 0.5Hz

随机取出  $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$  视野的 AFM 图像 100 次,将其中不存在 10nm 或以上的突起的图像次数比率作为相对于薄膜全表面的不含高度 10nm 或以上的突起的薄膜表面部分的比率 (%)。

(6) 在不含突起高度为 10nm 或以上的突起的薄膜表面部分中,高度 3nm 或以上、小于 5nm 的细微突起的个数

在上述 (5) 测定时的 AFM 图像中,使用不存在突起高度为 10nm 或以上的突起的 AFM 图像,将突起高度的阈值设为 3nm、5nm,在  $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$  的视野内统计突起高度 3nm 或以上的突起个数和 5nm 或以上的突起个数,求出从突起高度 3nm 以上的突起个数中扣除 5nm 以上的突起个数的数值,取其平均值,进一步换算为每  $1\text{mm}^2$  的突起个数。

(7) 突起高度的阈值是 3nm 的粒度

在上述 (5) 测定时的 AFM 图像中,使用不存在突起高度 10nm 以上的突起的 AFM 图像,将突起高度阈值定为 3nm,求出此时的粒度,取其平均

值。

(8) 在  $5\mu\text{m}$  的观察视野中测定 AFM 时的突起高度  $3\text{nm}$  或以上的突起个数

在上述 (5) 测定时的 AFM 测定条件中, 将扫描范围变为  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  (含有突起高度  $10\text{nm}$  或以上的突起的情况), 同样取出 AFM 画像, 测定 20 次  $3\text{nm}$  或以上的高度突起的个数, 取其平均值, 进一步换算为每  $1\text{mm}^2$  的突起个数。

(9) 结晶化参数 ( $\Delta T_{cg}$ )

使用パーキンエルマー公司制的 DSC (示差扫描量热计) II 型。DSC 的测定条件如下所示。即, 将  $10\text{mg}$  试样装入 DSC 装置, 在  $300^\circ\text{C}$  的温度熔融 5 分钟后, 在液氮中骤冷。将该骤冷试样以  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  的速度升温, 检知玻璃化温度 ( $T_g$ )。

继续进一步升温, 测定从玻璃状态到结晶化发热峰温度, 基于结晶溶解的吸热峰温度, 和降温时的结晶化发热峰温度, 依次为冷结晶化温度 ( $T_{cc}$ ), 溶解温度 ( $T_m$ ), 和降温结晶化温度 ( $T_{mc}$ )。

将  $T_{cc}$  和  $T_g$  之差 ( $T_{cc} - T_g$ ) 定义为结晶化参数 ( $\Delta T_{cg}$ )。

(10) 薄膜的固有粘度

是在  $25^\circ\text{C}$ , 在邻氯苯酚中以  $0.1\text{g}/\text{ml}$  的浓度测定的值。单位用  $[\text{dl}/\text{g}]$  表示。

(11) 聚合物的溶液混浊度

将聚酯  $2\text{g}$  溶解于苯酚/四氯化碳 (重量比;  $6/4$ ) 的混合溶剂  $20\text{ml}$  中, 按照 ASTM-D-1003-52, 光路长  $20\text{mm}$ , 测定溶液混浊度。

(12) 通过拉曼分光法得到的结晶性参数

对于薄膜的表层部分和中央层部分, 使用激光拉曼微型探针进行结晶性评价。

测定中使用的装置和测定条件如下所示。

这里, 表层部分是指, 从薄膜表层到深度  $1\mu\text{m}$  的部分, 中央部分是指从薄膜厚度约  $1/2$  深度到  $\pm 0.5\mu\text{m}$  的部分。

将测定用的薄膜样品在环氧树脂中包埋后, 研磨断面, 对于该试样的

表层部分和中央部分进行拉曼谱的测定 ( $n=5$ )。将作为羧基的伸缩振动的  $1730\text{cm}^{-1}$  的半幅值作为结晶性参数。

该参数的值越小，表示薄膜的结晶性越高。

测定装置: Rmanor U-1000 (Jovin-Yvon 公司制)

微型探针: 奥林帕斯 BH-2 型

物镜: 100 倍

光源: 氩离子激光 ( $5145\text{\AA}$ )

检测器: PM: PCA31034 / 光子计数系统

测定条件: SLIT (狭缝)	1000 $\mu\text{m}$
LASER (激光)	100mW
GATE TIME (快门时间)	1.0 秒
SCAN SPEED (扫描速度)	12 $\text{cm}^{-1}/\text{分}$
SAMPLING INTERVAL (取样间隔)	0.2 $\text{cm}^{-1}$
REPEAT TIME (重复次数)	6

### (13) 粒子的平均粒径

用等离子体灰化处理法，从薄膜中除去聚酯，使粒子露出。其处理条件是，选择聚合物被灰化但粒子没有受到严重伤害的条件。该粒子用扫描型电子显微镜 (SEM) 观察，将粒子图像用图像分析仪处理，SEM 倍率为约 2000~30000 倍，而且在 1 次测定中的视野是从一边约为 10~50 $\mu\text{m}$  范围进行适当选择。改变观察位置，在粒子数 5000 个或以上，从粒径和其体积的分率，得到粒子体积平均径  $d$ 。

在粒子为有机粒子等，用等离子体灰化处理法会大幅度受伤的情况下，可使用以下方法。

使用透过式电子显微镜 (TEM)，在 3000~400000 倍观察。TEM 的切片厚度约为 100nm，改变位置，测定 500 个视野以上，于上述相同，求出粒子的体积平均径  $d$ 。

### (14) 粒子的含有量

用显微 FT-IR 法 (傅里叶变换显微红外分光法) 进行组成分析，从聚酯的羰基引起的峰和聚酯以外物质引起的峰的比求出粒子的含有量。另外，

为了将峰高度比换算为重量比，预先用重量比已知的样品做成检量线，求出聚酯和相对于聚酯以外物质的合计量的聚酯的比率。另外，根据需要，并用 X 线微分仪。另外，选择使聚酯溶解粒子不溶解的溶剂时，将聚酯溶解，从聚酯中离心分离粒子，求出粒子的重量百分比。

#### (15) 薄膜的层压厚度

使用透过式电子显微镜（日立制 H-600 型），在加速电压 100kV，用超薄切片法（ $\text{RuO}_4$  染色）观察薄膜断面，观察其界面，求出其层压厚度。倍率根据要判定的层压厚度进行选择，没有特别的限制，但是 1 万~10 万倍是合适的。在用该方法确认层压界面困难时，用 2 次离子质量分析装置测定无机离子的深度分布。以表面为基准，在深度方向得到最大值后，将其最大值的 1/2 的深度定义为层压厚度。

#### (16) 耐擦伤性

使用新东科学（株）制的连续荷重式划痕强度试验机 HEIDON-18，在下述条件进行划痕试验，用 WYKO 公司制非接触粗糙度计 TOPO-3D 定量深度。

##### [评价条件]

划痕针：青玉制

顶端曲率半径  $200\mu\text{m}$

荷重：50g

移动速度：10cm/分

划痕深度按照如下基准分等级。

0.5 $\mu\text{m}$  以下的：优

0.5~2 $\mu\text{m}$  的：良

2 $\mu\text{m}$  以上的：不好

#### (17) 表面突起形成的稳定性

以 10cm 的间隔在薄膜宽度方向上 10 处，长度方向上 30 处，用前述(4)的测定方法测定表面粗糙度  $R_a$ ，和用前述(8)的测定方法测定表面突起的个数，将表面突起形成状态，从其测定值的零散数值按照下述基准分级。

○：表面粗糙度  $R_a$  和表面突起的个数基本没有变，表面品质稳定。

△ : 表面粗糙度 Ra 和表面突起个数的任一项有 20~40% 左右的变动。

× : 表面粗糙度 Ra 和表面突起个数的任一项有超过 40% 的变动。

#### (18) ME 带的输出功率特性

对于 ME 带, 使用市售的 Hi8 用 VTR (SONY 公司制, EV-BS3000), 进行  $7\text{MHz} \pm 1\text{MHz}$  的 C/N 测定。将该 C/N 与市售 Hi8 用录像带 (120 分 ME) 进行比较, 如下分级。

+ 3dB 以上: ○

+ 1 或以上、小于 + 3d: ○

小于 + 1dB: ×

输出功率特性与市售的 Hi8 用录像带 (120 分 ME) 进行比较, 如果在 + 1dB 或以上, 是作为数字记录方式的 VTR 带可充分使用的水平。

#### (19) MP 带的输出功率特性

对于 MP 带, 使用市售的 Hi8 用 VTR (SONY 公司制, EV-BS3000), 进行  $7\text{MHz} \pm 1\text{MHz}$  的 C/N 测定。将该 C/N 与市售 Hi8 用 MP 录像带进行比较, 如下分级。

+ 3dB 或以上的: ○

+ 1 或以上、小于 + 3d 的: ○

小于 + 1dB 的 ×

下面, 基于实施例、比较例对本发明进行说明。

#### [ 实施例 1 ]

制造了如下的聚酯 A 和聚酯 B 形成的 A/B2 层结构的层压薄膜。

#### 聚酯 A:

用通常方法, 使用醋酸镁作为催化剂, 从对苯二甲酸二甲酯和乙二醇得到双羟基甲基对苯二甲酸酯。所得对苯二甲酸双羟甲酯使用氧化锆作为催化剂进行聚合, 得到基于聚合催化剂残渣等形成的微粒子, 即得到尽量不含内部粒子的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (固有粘度: 0.65, 熔点:  $258^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_{cg}$ :  $82^\circ\text{C}$ , 溶液混浊度: 0.1%) 的颗粒。

**聚酯 B:**

通过常规方法, 得到平均径  $0.2\mu\text{m}$  的球状交联聚苯乙烯粒子 0.2 重量% 和平均径  $0.3\mu\text{m}$  的球状交联聚苯乙烯粒子 0.05 重量% 混合形成的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (固有粘度: 0.62, 熔点:  $258^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T_{\text{cg}}$ :  $80^{\circ}\text{C}$ ) 的颗粒。

分别将颗粒在  $180^{\circ}\text{C}$  真空干燥 3 小时后, 分别供给 2 台挤出机, 将聚酯 A 在  $290^{\circ}\text{C}$ , 聚酯 B 在  $285^{\circ}\text{C}$  熔融, 用常规方法过滤, 用 2 层用矩形合流块 (进料块), 合流层压。各层的厚度, 分别通过调整流路中设置的齿轮泵的旋转数控制挤出量进行调节。之后, 在表面温度  $25^{\circ}\text{C}$  的浇铸滚筒上通过静电使其密着, 冷却固化, 得到未拉伸薄膜。

然后, 对该未拉伸薄膜, 在  $25^{\circ}\text{C}$ , 1 大气压气氛下, 调节照射距离使之达到  $0.7\text{J}/\text{cm}^2$  的能量密度, 从薄膜 A 层侧照射紫外线 1.5 秒。这里, 作为紫外线光源, 使用日本电池公司制的金属卤化物型紫外线灯 (A 型 MAN500L,  $120\text{W}/\text{cm}$ ,  $270\sim 300\text{nm}$  的相对强度 38% (最大发光强度:  $365\text{nm}$ )), 滤掉不到  $250\text{nm}$  的波长。

其后, 将进行完紫外线照射的未拉伸薄膜, 导入由多个被加热的辊子组形成的纵拉伸装置中, 在  $95^{\circ}\text{C}$ , 在长度方向分 2 阶段拉伸 3.4 倍。然后, 将端部用夹子加住, 导入拉幅机, 拉伸速度  $2500\%/分$ , 在  $95^{\circ}\text{C}$ , 宽度方向以 4.2 倍的倍率拉伸。将该双轴拉伸薄膜再次在长度方向在  $120^{\circ}\text{C}$  拉伸 1.2 倍。接着, 将该薄膜在定长下, 在  $210^{\circ}\text{C}$ , 进行热处理 5 秒钟。得到 A 层厚度  $6\mu\text{m}$ , 全体总厚度  $7\mu\text{m}$  的双轴取向聚酯薄膜。紫外线照射的条件如表 1 所示, 所得薄膜的评价结果如表 2、3 所示。

另外, 在所得薄膜的 A 层侧表面上使用连续真空蒸镀装置, 在微量的氧存在下, 设置钴·镍合金 (Ni 20 重量%) 的蒸镀层厚度为  $200\text{nm}$ 。接着, 在蒸镀层表面用常规方法形成碳保护层后, 切成  $8\text{mm}$  宽的窄条, 做成盘状体。然后, 将该盘状体装入长度  $200\text{m}$  分的盒子, 制成具有强磁性金属薄膜层的盒式磁带 (ME 带)。评价其输出功率特性的结果在表 3 显示。

从这些表中可知, 根据通过紫外线照射的本发明, 可高速且稳定地形成细微突起, 得到品质稳定的聚酯薄膜。

[ 实施例 2~4 ]

除了按照表 1 所示变动紫外线照射条件以外，与实施例 1 相同制膜，得到厚度  $7\mu\text{m}$  的双轴取向聚酯薄膜。在实施例 2 使用高压汞灯，在实施例 3 使用与实施例 1 相同的金属卤化物灯的高输出功率型，在实施例 4 使用低压汞灯。另外，这里使用的低压汞灯的  $270\sim 300\text{nm}$  的光的相对强度是 5%，含有不到  $250\text{nm}$  波长的光。

作为光源使用高压汞灯的实施例 2 得到的薄膜，表面突起的个数虽然有些减少，但是具有本发明薄膜的特性。

另外，如实施例 3 所示，如果提高光源的能量密度，即使将照射时间设定为与实施例 1 相比为  $1/3$  的短的时间，可良好地形成表面细微突起。使用含有不足  $250\text{nm}$  的波长光的低压水银灯的实施例 4 得到的薄膜，与实施例 1 的薄膜相比，促进了表面劣化，耐擦伤性有些恶化，表面粗糙度，突起个数减少。

另外，在所得薄膜的 A 层侧的表面上，与实施例 1 相同形成强磁性的金属薄膜层，制成盒式磁带（ME 带）。

#### [ 实施例 5 ]

在本实施例中，显示由聚酯单层形成的薄膜的例子。作为聚合催化剂，使用醋酸镁 0.10 重量%，三氧化铋 0.03 重量%，磷酸二甲基·苯基酯 0.35 重量%，分别干燥通过常规方法得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯（固有粘度：0.62，熔点： $258^\circ\text{C}$ ， $\Delta T_{cg}$ ： $51^\circ\text{C}$ ，溶液混浊度：0.7%）的颗粒，和实施例 1 的聚酯 A 的颗粒，以 3:7 的比例混合，供给挤出机，在  $280^\circ\text{C}$  挤出，冷却，得到未拉伸的薄膜。将该未拉伸薄膜导入聚光型紫外线照射装置，对薄膜的两面进行紫外线照射 1.0 秒。紫外线灯本身，使用与实施例 1 相同的灯。之后，升温至  $90^\circ\text{C}$ ，在长度方向拉伸 3.5 倍，然后，以拉伸速度  $2000\%/分$ ，在  $95^\circ\text{C}$ ，在宽度方向以 4.8 的倍率拉伸，然后将该薄膜在定长下在  $220^\circ\text{C}$  加热处理 5 秒钟，得到厚度  $7\mu\text{m}$  的双轴取向聚酯薄膜。

所得单膜薄膜，稳定地形成了细微突起，是表面品质稳定的聚酯薄膜。

另外，在所得薄膜的不与浇铸滚筒接触的表面上，与实施例 1 相同形成强磁性金属薄膜层，制成盒式磁带（ME 带）。

#### [ 实施例 6 ]

除了提高在紫外线照射时使用的灯的功率，缩短照射时间以外，与实施例 5 同样制膜，得到厚度  $7\mu\text{m}$  的双轴取向聚酯薄膜。通过提高灯的功率，即使在 0.5 秒的短时间照射，也可高速形成多个表面细微突起，在该种情况中也可连续制备表面品质稳定的聚酯薄膜。

另外，与实施例 5 相同，制成具有强磁性金属薄膜层的盒式磁带（ME 带）。

#### [ 实施例 7 ]

作为聚酯 A 使用实施例 5 的聚酯，作为聚酯 B 使用实施例 1 的不含粒子的聚酯 A，分别供给到 2 台挤出机，将聚酯 A 在  $275^{\circ}\text{C}$  熔融，将聚酯 B 在  $280^{\circ}\text{C}$  熔融，用 3 层用的矩形合流块（进料块）合流层压挤出，在表面温度  $20^{\circ}\text{C}$  浇铸滚筒上通过静电密着，得到 A/B/A 的 3 层结构的未拉伸薄膜。在该未拉伸薄膜中使用与实施例 3 同样的紫外线光源对薄膜两面照射 1.0 秒。之后，与实施例 1 相同，在长度方向、宽度方向特别是纵方向依次拉伸，在定长下在温度  $220^{\circ}\text{C}$  热处理 10 秒后，在宽度方向进行 2% 的松弛处理，得到单侧 A 层  $1.5\mu\text{m}$  厚，全体厚度  $7\mu\text{m}$  的双轴取向的聚酯薄膜。

另外，在所得薄膜的不与浇铸滚筒接触的表面上，与实施例 1 相同形成强磁性金属薄膜层，制成盒式磁带（ME 带）。

#### [ 实施例 8 ]

制造 A/B 的 2 层结构的层压薄膜。作为 A 层侧的聚合物，使用在实施例 1 的聚酯 A 中混合了平均粒径  $0.03\mu\text{m}$  的球状二氧化硅粒子 0.3 重量%的物质。其他与实施例 1 相同，调节照射距离使其达到  $0.7\text{J}/\text{cm}^2$  的能量密度，用紫外线对 A 层侧照射 2.0 秒。得到 A 层厚  $6\mu\text{m}$ ，全体厚度  $7\mu\text{m}$  的双轴取向层压薄膜。

另外，在所得薄膜的 A 层侧表面上，与实施例 1 相同形成强磁性金属薄膜层，制成盒式磁带（ME 带）。

#### [ 实施例 9 ]

除了将聚酯 A 中含有的粒子变为原始粒子径  $0.02\mu\text{m}$  的氧化铝粒子，紫外线照射条件按照表 1 所示变更以外，与实施例 8 同样，得到双轴取向聚酯薄膜和盒式磁带（ME 带）。



## [比较例 1、2]

这里显示,通过现有技术的热处理,在薄膜表面形成细微突起的例子。

比较例 1 显示的是与实施例 7 同样的 A/B/A 型层压薄膜的例子,比较例 2 是与实施例 5 同样的单层型薄膜的例子。除了不对未拉伸薄膜照射紫外线,进行热处理代替它以外,用与实施例 7 或 5 同样的方法制膜,得到厚度  $7\mu\text{m}$  的双轴取向聚酯薄膜和盒式磁带(ME带)。

在作为 A/B/A 型层压薄膜的比较例 1 中,使用辐射加热器,对未拉伸薄膜加热使薄膜表面达到  $185^{\circ}\text{C}$ ,在该温度进行 4 秒钟的热处理。

另外,在作为单层薄膜例子的比较例 2 中,加热使薄膜表面达到  $150^{\circ}\text{C}$ ,在该温度加热处理 20 秒。

所得薄膜的评价结果如表 2、3 所示。即使在该比较例的情况下,在薄膜表面通过结晶化也可形成表面突起,也可得到耐擦伤性优异的表面。但是,所得薄膜表面的突起大小不均一,且表面粗糙度 Ra 和细微突起的个数变化超过 40%,不能制造稳定品质的薄膜。

## [比较例 3、4]

在这里显示,通过施用现有技术使之含有粒子的薄膜层,在表面形成细微突起的例子。

比较例 3 是,在 A/B 2 层结构层压薄膜中,除了在 A 层侧的聚合物中混合平均粒径  $0.03\mu\text{m}$  的球状二氧化硅粒子 1.0 重量%(固有粘度: 0.65、熔点:  $259^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T_{\text{cg}}$ :  $81^{\circ}\text{C}$ )以外,与实施例 8 相同制作未拉伸薄膜。

不对该未拉伸薄膜照射紫外线,与实施例 1 同样制膜得到双轴拉伸薄膜。从表 2 可知,由于为使之形成多个细微突起,增大粒子的添加量,因此会由于粒子凝集形成粗大突起,相反细微突起的数量减少,成为耐磨性和磁带的输出功率特性差的薄膜。

在比较例 4 中,与实施例 1 相同得到 A/B 2 层结构的未拉伸薄膜,然后,在长度方向以拉伸 3.4 倍的一轴拉伸薄膜的 A 层侧中涂布含有水溶性高分子和粒子径 20nm 的细微粒子的下述涂布液,达到固形成分涂布浓度  $20\text{mg}/\text{m}^2$ 。

## [水溶性涂布液]

甲基纤维素	0.10 重量%
水溶性聚酯	0.3 重量%
氨基乙基硅烷偶联剂	0.01 重量%
平均粒径 20nm 的极细微二氧化硅	0.03 重量%

之后,使用拉幅机在 110℃在宽度方向拉伸 4.2 倍。进一步在长度方向在 120℃拉伸 1.3 倍,然后将该薄膜在定长下在 210℃进行 5 秒钟热处理,形成 B 层厚 1 $\mu$ m、全体厚 7 $\mu$ m 的双轴取向聚酯薄膜,进一步在上述涂布层的表面上,与实施例 1 相同形成强磁性金属薄膜,得到盒式磁带(ME 带)。

即使在该比较例的情况下,也可得到薄膜表面具有细微突起的表面,但是在上述 AFM 评价(观察视野: 0.5 $\mu$ m $\times$ 0.5 $\mu$ m)中,是完全不能取出不含有突起高度 10nm 以上突起的表面部分的薄膜表面。通过这样的涂层形成的表面突起主要是涂膜剂中的粒子形成的突起,由于粒子在薄膜表面中是剥离的状态,因此粒子容易脱落。因此,存在所谓在制膜·裁剪工序发生磨损的薄膜表面缺陷的问题,另外,是所得薄膜的耐擦伤性、ME 带的输出功率特性差的薄膜。

表 1

	紫外光的光源		照射时的 能量密度 (J/cm <sup>2</sup> )	照射时间 (秒)
	型式	270-300nm 光的 相对强度 (%)		
实施例 1	金属卤化物·平行型	38	0.7	1.5
实施例 2	高压汞·平行型	15	0.7	1.5
实施例 3	金属卤化物·平行型	38	2.7	0.5
实施例 4	低压汞·平行型	5	0.7	0.5
实施例 5	金属卤化物·聚光型	38	0.5	1.0
实施例 6	金属卤化物·聚光型	38	3.0	0.5
实施例 7	金属卤化物·聚光型	38	2.0	1.0
实施例 8	金属卤化物·平行型	38	0.7	2.0
实施例 9	金属卤化物·平行型	38	0.5	1.0

表 2

	薄膜结构	表面粗糙度 (A)		薄层体的表层和内部的羧基浓度差	不含高度 10nm 以上突起的表面部分		
		Ra (nm)	Rz/Ra		高度 3~5nm 表面突起的个数 (万个/mm <sup>2</sup> )	相对于全表面的比率 (%)	粒度 (nm <sup>2</sup> )
实施例 1	A/B	1.8	6.5	0.006	4800	91	1080
实施例 2	A/B	1.3	7.8	0.004	3300	88	600
实施例 3	A/B	2.3	6.0	0.012	6200	93	1480
实施例 4	A/B	1.3	5.9	0.018	1800	90	320
实施例 5	单膜 (A)	1.4	6.8	0.007	680	45	1900
实施例 6	单膜 (A)	1.8	12	0.014	1100	66	3200
实施例 7	A/B/A	1.1	9.1	0.014	1200	77	3800
实施例 8	A/B	1.6	14.5	0.014	850	81	3500
实施例 9	A/B	2.2	16	0.002	230	52	1200
比较例 1	A/B/A	18	21	0.000	86	10	1000
比较例 2	单膜 (A)	17	22	0.000	120	4	750
比较例 3	A/B	9.0	21	0.000	680	2.5	5800
比较例 4	A/B	3.8	15	0.000	无该表面	0	无该表面

表 3

	耐擦伤特性	表面突起形成的稳定性	ME 带输出功率特性
实施例 1	优	○	○
实施例 2	优	○	○
实施例 3	优	○	○
实施例 4	良	○	○
实施例 5	优	○	○
实施例 6	优	○	○
实施例 7	优	○	○
实施例 8	优	○	○
实施例 9	优	○	○
比较例 1	良	×	×
比较例 2	良	×	×
比较例 3	不好	△	×
比较例 4	不好	×	×

## [ 实施例 10 ]

## A/B 的 2 层结构的层压薄膜

作为聚酯 A，使用将醋酸镁 0.06 重量%、三氧化铋 0.008 重量%、三甲基磷酸酯 0.02 重量%作为聚合催化剂通过常规方法聚合的，混合了平均粒径 0.3 $\mu\text{m}$  的球状交联聚苯乙烯粒子 0.1 重量%和原始粒子径 0.02 $\mu\text{m}$  的氧化铝粒子 0.1 重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯（固有粘度：0.62，熔点：259 $^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta T_{cg}$ ：81 $^{\circ}\text{C}$ ）的颗粒。

作为聚酯 B，使用通过常规方法，混合了平均粒径 0.3 $\mu\text{m}$  的球状交联聚苯乙烯粒子 0.5 重量%和平均粒径 0.6 $\mu\text{m}$  的球状交联聚苯乙烯粒子 0.07 重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯颗粒。

分别将颗粒在 180 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥 3 小时后，分别供给 2 台挤出机，将聚酯 A、B 在 285 $^{\circ}\text{C}$  熔融，在 2 层用矩形合流块（进料块）合流层压，在表面温度 25 $^{\circ}\text{C}$  的浇铸滚筒中通过静电使之密着，冷却固化，得到未拉伸薄膜。

然后，调节照射距离达到  $3.0\text{J}/\text{cm}^2$  的能量密度，对未拉伸薄膜从薄膜的 A 层侧照射紫外线 2.5 秒。之后，导入由多个被加热的辊子组形成的纵拉伸装置中，在  $90^\circ\text{C}$ ，在长度方向分 3 阶段拉伸 3.4 倍。然后，在拉伸速度  $2000\%$  / 分，在  $100^\circ\text{C}$ ，在宽度方向以 3.8 倍的倍率拉伸。将该双轴拉伸薄膜再次在长度方向在  $130^\circ\text{C}$  拉伸 1.6 倍。接着，将该薄膜在定长下，在  $210^\circ\text{C}$ ，进行热处理 5 秒钟。得到 A 层厚度  $6.6\mu\text{m}$ ，全体总厚度  $7\mu\text{m}$  的双轴取向聚酯薄膜。紫外线照射的条件如表 4 所示，所得薄膜的评价结果如表 5、6 所示。

另外，在薄膜的 A 层侧表面上，通过挤出涂料器层压涂布下述组成的磁性涂料和非磁性涂料（上层是磁性涂料，涂布厚度为  $0.2\mu\text{m}$ ，非磁性的下层厚度  $1.8\mu\text{m}$ ），进行磁性取向，干燥。然后，在反面用常规方法形成下述组成的背涂层，在小型试验压延机装置（钢辊 / 钢辊，5 段）在  $85^\circ\text{C}$ ，在线压  $200\text{kg}/\text{cm}$  的压延机处理后，在  $60^\circ\text{C}$ ，固化 48 小时。将上述带原反裁成窄条，制成盘状物。将该盘状物组装入盒中，制成具有金属涂布型磁性层的盒式磁带。

（磁性涂料的组成）

· 强磁性金属粉末	100 重量份
· 磺酸钠改性氯乙烯共聚物	10 重量份
· 磺酸钠改性聚氨酯	10 重量份
· 聚异氰酸酯	5 重量份
· 硬脂酸	1.5 重量份
· 油酸	1 重量份
· 炭黑	1 重量份
· 氧化铝	10 重量份
· 丁酮	75 重量份
· 环己酮	75 重量份
· 甲苯	75 重量份

（非磁性底层涂料组合物）

· 二氧化钛	100 重量份
--------	---------

· 碳黑	10 重量份
· 磺酸钠改性氯乙烯共聚物	10 重量份
· 磺酸钠改性聚氨酯	10 重量份
· 丁酮	30 重量份
· 甲基异丁酮	30 重量份
· 甲苯	30 重量份
(背涂层组成)	
· 碳黑 (平均粒径 20nm)	95 重量份
· 碳黑 (平均粒径 280nm)	5 重量份
· $\alpha$ 氧化铝	0.1 重量份
· 氧化锌	0.3 重量份
· 磺酸钠改性氯乙烯共聚物	30 重量份
· 磺酸钠改性聚氨酯	20 重量份
· 丁酮	300 重量份
· 环己酮	200 重量份
· 甲苯	100 重量份

从这些表可知, 如果按照使用紫外线照射的本发明, 可高速且稳定地形成细微突起, 得到耐擦伤性优异的聚脂薄膜, 另外, 在 A 层侧施用金属涂布型磁性层, 在 B 层侧施用背涂层制成磁带 (MP 带) 时, 是输出功率特性优异的产品。

#### [ 实施例 11 ]

##### 制成 A/B/A 3 的层结构的层压薄膜

作为 A 层侧的聚合物 (聚酯 A), 使用通过常规方法得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (聚合催化剂: 醋酸镁 0.20 重量%, 三氧化铋 0.03 重量%, 作为磷化合物使用二甲基苯基磷酸酯 0.20 重量%) (固有粘度: 0.63, 熔点: 258°C,  $\Delta T_{cg}$ : 68°C, 溶液混浊度: 1.8%)。作为聚酯 B 使用不含粒子的聚酯颗粒。分别将颗粒干燥后, 分别供给 2 台挤出机, 将聚酯 A 在 275°C 熔融, 聚酯 B 在 285°C 熔融, 在 3 层用的矩形合流块 (进料块) 合流层压, 在浇铸滚筒上使之密着, 冷却固化, 得到 A/B/A 的 3 层结构的未拉伸

薄膜。

对该未拉伸薄膜的两面使用表 4 中所示的条件照射紫外线。之后，与实施例 10 同样进行拉伸，热处理，得到单侧 A 层厚度  $1\mu\text{m}$ ，全体厚度  $7\mu\text{m}$  的双轴取向聚酯薄膜。

另外，在不与浇铸滚筒接触的薄膜表面上与实施例 10 相同，层压涂布磁性涂料层和非磁性涂料层，使之磁性取向，干燥。然后，在相反面形成背涂层，进行压延处理，固化，得到具有金属涂布型磁性层的盒式磁带（MP 带），通过采用表 4 所示的紫外线照射条件，通过紫外线照射形成的表面突起的径虽然变大，但是可高速形成，可连续制备耐擦伤性、MP 带的输出功率特性优异的聚酯薄膜。

[比较例 5]

除了对未拉伸薄膜不照射紫外线以外，与实施例 11 相同得到双轴取向的聚酯薄膜和具有金属涂布型磁性层的盒式磁带（MP 带）。由于不照射紫外线，不形成细微突起，存在所谓在制膜·裁剪工序中与接触辊子的摩擦变大，产生疵点的问题。另外，是所得薄膜的耐擦伤性差，MP 带的输出功率特性也差的产品。

表 4

	紫外线的光源		照射时的 能量密度 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	照射时间 (秒)
	型式	270~300nm 的相 对强度 (%)		
实施例 10	金属卤化物·平行型	38	3.0	2.5
实施例 11	金属卤化物·聚光型	38	3.5	2.0

表 5

	薄膜结构	表面粗糙度 (A)		薄层体的表层内部羧基的浓度差	不含高度 10nm 以上的突起的表面部分		
		Ra (nm)	Rz/Ra		高度 3-5nm 的表面突起的个数 (万个/mm <sup>2</sup> )	相对于全表面的比率 (%)	粒度 (nm <sup>2</sup> )
实施例 10	A/B	8.5	14.1	0.017	120	25	800
实施例 11	A/B/A	19.2	13.7	0.018	500	30	4300
比较例 5	A/B/A	2.2	23	0.000	1	55	0.2

表 6

	耐擦伤性	表面突起形成的稳定性	ME 带的输出功率特性
实施例 10	优	○	○
实施例 11	优	○	○
比较例 5	不好	×	×

如果按照本发明的聚酯薄膜的制造方法，聚酯薄膜表面的细微突起形成变的极其容易，在作为耐磨性、移动性优异，或磁带的基膜使用时，可稳定地生产输出功率特性优异的聚酯薄膜，由于在高速制膜方面是有利的，本发明在工业聚酯薄膜的制造中极其有用。

另外，得到的本发明的聚酯薄膜，作为磁性记录用，特别是设有强磁性金属薄膜层的磁性记录介质的基膜是极其有用的，除此之外，热敏转印色带用、热敏孔版印刷用，电容器用等各种薄膜用途中也可被广泛应用。