(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3824423号

(P3824423)

(45)発行日　平成18年9月20日(2006.9.20)　(24)登録日　平成18年7月7日(2006.7.7)

(51)Int.Cl.			F I		
G11B	5/62	(2006.01)	G11B	5/62	
G11B	5/85	(2006.01)	G11B	5/85	A
C08J	5/18	(2006.01)	C08J	5/18	

請求項の数 2　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平10-131013
(22)出願日　平成10年4月27日(1998.4.27)
(65)公開番号　特開平11-25446
(43)公開日　平成11年1月29日(1999.1.29)
審査請求日　平成13年7月12日(2001.7.12)
(31)優先権主張番号　特願平9-127860
(32)優先日　平成9年5月2日(1997.5.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(74)代理人　100068238
弁理士　清水　猛
(74)代理人　100095902
弁理士　伊藤　穣
(74)代理人　100108693
弁理士　鳴井　義夫
(72)発明者　長沢　啓作
宮崎県延岡市旭町６丁目４１００番地　旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】合成樹脂フィルム及び製法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

フィルムの表面の少なくとも片面が、原子間力顕微鏡により観察した１０～３０ｎｍ高さの微細突起Ａの密度が10^2～10^{10}個／mm^2、原子間力顕微鏡により観察した４０～１００ｎｍ高さの微細突起Ｂの密度が微細突起Ａの密度の１／１０以下で且つ１～５×10^3個／mm^2存在する表面であり、かつ、平均凝集度が１～３の範囲に分散されている平均直径が５～５０ｎｍの微粒子Ａを０．００５～１重量％と、平均凝集度が１～３の範囲に分散されている平均直径が６０～２００ｎｍの微粒子Ｂを０．００５～１重量％の範囲で且つ微粒子Ａの平面密度の１／１０以下であるように含有する高密度記録用磁気記録メディア用アラミド樹脂フィルムの製造方法であって、コロイド状に単独に分散されている平均直径が５～５０ｎｍの微粒子Ａを、アラミド樹脂に対して０．００５～１重量％になるように平均凝集度が１～３の範囲に希釈分散し、コロイド状に単独に分散されている平均直径が６０～２００ｎｍの微粒子Ｂを、アラミド樹脂に対して０．００５～１重量％の範囲で且つ粒子数比で微粒子Ａの１／３２以下になるように、かつ、２０重量％～５０重量％濃度の微粒子のコロイド分散液を微粒子濃度が１～１０重量％となるように希釈した後、この希釈分散液を無機酸または無機塩を含有する溶剤に混合して、平均凝集度が１～３の範囲に希釈分散させ、その希釈分散した溶剤を用いてアラミド樹脂溶液を調整し、乾式法または湿式法にてフィルムに成形することを特徴とする高密度記録用磁気記録メディア用アラミド樹脂フィルムの製造方法。

【請求項２】

フィルムのいずれの方向においても、強度が２０～６０ｋｇ／ｍｍ^2、弾性率が１００００～２５００ｋｇ／ｍｍ^2、２００℃における熱収縮率が２％以下である請求項１記載の高密度記録用磁気記録メディア用アラミド樹脂フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気テープなどの磁気記録メディアのベースフィルムに関するものであり、更に詳しくは例えば信号波長が０．５μｍ以下であるような高密度記録用磁気記録メディアのベースに好適な耐熱性合成樹脂フィルムに関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

磁気テープのベースフィルムの表面性が磁気テープ特性上重要であることは従来から指摘されていたところである。特に、磁気テープのカセット当りの高容量化のために、ベースフィルムとしてアラミドなどの高い弾性率を持つフィルムを用いて、テープ厚みを薄くしてカセット当りのテープ長さを高めること、また信号波長を短くすることが行われるにいたり、塗布タイプの磁気テープでも磁性粉の微細化や塗布厚みを薄くすることが行われ、また、金属を蒸着やスパッタした金属薄膜タイプの磁気テープが用いられるようになったため、更にベースフィルムの表面の平滑さが要求されるに至っている。

一方、表面が完全に平滑なフィルムは、フィルム製造工程や、磁気テープ加工工程において、各機材との滑りが悪く、しわが発生したり、走行抵抗が大きくなって切断したりするなどの問題があることが知られており、通常、微細な粒子を添加して微細な突起を設けて滑り性を付与したフィルムを製造することが行われている。

【０００３】

これらの要求に応えるため、例えば、特開昭６０－１２７５２３号公報では、正確な個々の微細突起の高さではないが、触針式の表面粗さ計で測定した高さとして３～５０ｎｍである微細な突起が１０^{4}個～１０^{8}個／ｍｍ^{2}のアラミドフィルムを提案しており、また特開平４－１４９３４５２号公報では、表面の微細突起を調整するために添加した微粒子を特定の凝集状態としたアラミドフィルムを提案している。特開平８－５５３２８号公報では、電子顕微鏡で測定した高さが５０ｎｍ以上の微細突起が２×１０^{3}個～２×１０^{7}個のアラミドフィルムを用いた磁気テープを提案している。

【０００４】

特開昭６０－１２７５２３号公報は、磁気層を塗布するタイプに比べて、ベースフィルムの表面形状がそのまま磁気層表面に反映される金属薄膜をベースフィルム上に形成するタイプの磁気テープに用いることを目的としたものであるが、これらの提案はいずれも、当時のビデオ録画程度の記録密度では、上記の高さの微細突起でも十分であったが、最近のデータ記録用途では、デジタル信号を記録し、また記録波長も短くなっているため、上記の突起の高さでは、ヘッドが磁気テープ面よりその分浮上がり、いわゆるスペーシングロスが大きくなり、信号の書込み、読取りのエラーとなることが問題となってきた。

【０００５】

最近の磁気テープの進歩に対応した、更に高さは低いが滑り性には有効な微細な突起を持つフィルムが従来の技術では実現されていない理由は、特開平４－１４９２４５号公報の実施例および比較例に見られるように、微粒子が十分に分散されず、数個～数十個凝集した状態でフィルム中に存在するためにそれにより形成される微細突起が高くなってしまうからである。

また、微粒子として、各粒子が独立して液体中に分散されているコロイド状粒子を用いることも、特開昭６１－２４６９１９号公報、特開平３－１１９５１２号公報、特開平４－３４７１６号公報などにより推奨されているが、これらにおいてもその実施例でも明らかなように、フィルム製造に際して微粒子が凝集してしまっている。

【０００６】

コロイド状粒子が凝集する理由は、アラミドや、ポリイミドなどの難溶性の樹脂の製膜に

おいては、溶剤としてアミド型溶剤に塩化リチウムや塩化カルシウムなどの無機塩を溶解助剤として添加したもの、濃硫酸などの強酸などの極性が高い溶剤などを用いることが必要であり、これらの極性が高い溶剤にコロイド状微粒子分散液を添加して樹脂溶液を作成するに当り、極性の高い、特に濃硫酸を溶剤とする場合やイオン性の無機塩が含まれる有機溶剤中でコロイド状に微分散していた微粒子が、イオンにより凝集することは周知のことである。

また、微粒子の分散度を高めて平滑な表面を得ることの提案が見られない他の理由は、あまりにも平滑な表面はフィルムの滑り性を損なう結果となり、フィルムの製造工程や加工工程でしわ発生等の問題が発生するからである。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、好ましい機械的特性を示し磁気テープの厚みを薄くすることができる耐熱性合成樹脂のフィルムにおいて、短波長の記録特性に優れた高密度記録用磁気テープの提供を可能にする平滑な表面を持ち、且つフィルムの製造工程や磁気テープの製造工程において安定な走行性を持ったフィルムを提供することである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、コロイド状微粒子分散液を微粒子の凝集を発生させることなくフィルムを製造することに成功し、さらに滑り性に対する改良を加えて本発明を完成するに至った。

即ち、フィルムの表面の少なくとも片面が、原子間力顕微鏡により観察した１０～３０ｎｍ高さの微細突起Ａの密度が10^{2}～10^{10}個／mm^{2}、原子間力顕微鏡により観察した４０～１００ｎｍ高さの微細突起Ｂの密度が微細突起Ａの密度の１／１０以下で且つ１～５×10^{3}個／mm^{2}存在する表面であり、かつ、平均凝集度が１～３の範囲に分散されている平均直径が５～５０ｎｍの微粒子Ａを０．００５～１重量％と、平均凝集度が１～３の範囲に分散されている平均直径が６０～２００ｎｍの微粒子Ｂを０．００５～１重量％の範囲で且つ微粒子Ａの平面密度の１／１０以下であるように含有する高密度記録用磁気記録メディア用アラミド樹脂フィルムの製造方法であって、コロイド状に単独に分散されている平均直径が５～５０ｎｍの微粒子Ａを、アラミド樹脂に対して０．００５～１重量％になるように平均凝集度が１～３の範囲に希釈分散し、コロイド状に単独に分散されている平均直径が６０～２００ｎｍの微粒子Ｂを、アラミド樹脂に対して０．００５～１重量％の範囲で且つ粒子数比で微粒子Ａの１／３２以下になるように、かつ、２０重量％～５０重量％濃度の微粒子のコロイド分散液を微粒子濃度が１～１０重量％となるように希釈した後、この希釈分散液を無機酸または無機塩を含有する溶剤に混合して、平均凝集度が１～３の範囲に希釈分散させ、その希釈分散した溶剤を用いてアラミド樹脂溶液を調整し、乾式法または湿式法にてフィルムに成形することを特徴とする高密度記録用磁気記録メディア用アラミド樹脂フィルムの製造方法により解決できる。

【０００９】

本発明の特徴とする微細突起Ａは、その高さが１０～３０ｎｍ、さらに好ましくは１５～２５ｎｍの高さであるべきであり、１０ｎｍに満たない突起では金属薄膜の磁性層をその上に形成した際の磁気ヘッドとの良好な滑り性を実現することができず、また３０ｎｍを越える突起はスペーシングロスが大きくなり好ましくない。

微細突起Ａの密度は10^{2}～10^{10}個／mm^{2}、さらに好ましくは10^{3}～10^{8}個／mm^{2}で存在するべきであり、10^{2}個／mm^{2}に満たない時は磁気テープのヘッドとの滑り性が損なわれ、また10^{10}個／mm^{2}を越えると磁気テープの出力の低下が発生する。

【００１０】

また、微細突起Ａに混在してそれよりも高い微細突起Ｂが存在することが本発明の特徴であり、その高さは４０～１００ｎｍ、さらに好ましくは５０～８０ｎｍであることが必要である。４０ｎｍに満たないときは本発明の目的とする滑り性を満足できず、また１００ｎｍを越えるものは磁気テープの電磁変換出力が低くなったり、磁気テープ製造中に裏面

の突起が磁性面に転写されてエラーの原因となるために好ましくない。
また、微細突起Ｂの密度は微細突起Ａの密度の１／１０以下、さらに好ましくは１／１００以下であるべきであり、且つ１～５×１０^3 個／ｍｍ^2 、さらに好ましくは５～２×１０^3 個／ｍｍ^2 存在すべきである。１／１０よりも多いかまたは５×１０^3 個／ｍｍ^2 よりも多いときは磁気テープの出力が低下し、また少なすぎると必要な滑り性が得られないため少なくとも１個／ｍｍ^2 以上であることが望ましい。

【００１１】

フィルムには微細突起Ａおよび微細突起Ｂ以外の高さの突起が、それらの合計の１０％以下存在することも許される。
なお、本発明の微細突起ＡおよびＢの高さは微細突起１個ずつの高さであり、従来の触診式表面粗さ計や光学的表面粗さ計で測定できる広い表面の高さとは異なるものであることに留意すべきである。
本発明のフィルムは、例えば、平均凝集度が１～３の範囲に分散されている平均直径が５～５０ｎｍの微粒子Ａを０．００５～１重量％と、平均凝集度が１～３の範囲に分散されている平均直径が６０～２００ｎｍの微粒子Ｂを０．００５～１重量％の範囲で且つ微粒子Ａの密度の１／１０～１／１００００であるように含有する耐熱性樹脂フィルムにより実現できる。

【００１２】

微粒子はいわゆる滑剤としてフィルムに滑り性を与えるものである。
微粒子Ａは微細突起Ａを形成するためのものであり、平均直径は５～５０ｎｍ、さらに好ましくは１０～４０ｎｍの範囲に選ばれるべきで、５ｎｍに満たないときは次に述べる凝集度が高くなり、また５０ｎｍを越えるものでは微細突起Ａの高さを実現できないことが多く避けられるべきである。微粒子Ａはフィルムに０．００５～１重量％、好ましくは０．０１～０．５重量％含まれることが必要である。微粒子Ａの量が０．００５重量％未満では磁気テープのヘッドとの滑り性が損なわれ、また１重量％を越えると磁気テープの出力の低下が発生する。

【００１３】

微粒子Ｂは微細突起Ｂを形成するためのものであり、平均直径は６０～２００ｎｍ、さらに好ましくは７０～１２０ｎｍの範囲に選ばれるべきで、６０ｎｍに満たないときは微細突起Ｂを形成できないことが多く、また２００ｎｍを越えるものでは微細突起Ｂの高さを実現できないことが多く避けられるべきである。また、微細粒子Ｂの密度は、形成すべき微細突起Ｂの微細突起Ａに対する密度比に対応して、微粒子Ａの平面密度の１／１０以下に選ばれるべきである。
微粒子Ａ、Ｂはいずれも本来独立して存在すべきであるが、極微細な粒子は会合して凝集しやすいことが知られており、本発明の目的とするフィルム表面状態を実現する上で、微粒子は平均凝集度として１～３、更に好ましくは１～２程度の低い凝集状態であることが必要である。平均凝集度が３を超える場合は１００ｎｍを超える粗大突起が形成されることとなり、本発明の目的とする高密度記録用磁気テープに用いるに当り、エラーが発生しやすいという問題がある。

【００１４】

微粒子としては、有機化合物、無機化合物などがあるが、通常は、例えば、SiO_2 、TiO_2 、ＺｎＯ、Al_2O_3 、$CaSO_4$ 、$BaSO_4$ 、$CaCO_3$ 、カーボンブラック、ゼオライト、その他金属粉末などの無機化合物が用いられる。また、微粒子の分散性の観点からは、コロイド状に分散されているものが好適である。これらの条件を満たすものとしては、コロイド状シリカ（SiO_2 ）が市販されており、好適に利用できるが、シリカ以外のものであっても上記の条件を満たすものであれば本発明の実施に用いられてよい。
またコロイド状シリカは、通常ｐＨ８～１１の範囲で安定化されているものが用いられるが、酸性タイプとしてｐＨ２～４で安定化されているものもあり、溶剤が酸性を示すものを用いるにおいては好ましく用いられる。

本発明のフィルムは、微細突起Ｂを形成するための微粒子Ｂのみを樹脂に添加し、微細突起Ａは湿式凝固などの際に相分離して形成される樹脂の１次粒子により形成したフィルムによっても実現できる。

【００１５】

本発明を実施する上で、フィルムの磁性層を形成する表面とその裏面は同様の表面性であっても、異なっていてもよいが、さらに滑り性を改良する上では裏面の表面粗度を例えば光学的表面粗さ計による中心面平均粗さ（ＳＲａ）が２～１０ｎｍ程度に選ぶことも許される。

本発明を実施する上で、磁気記録メディアとしては、磁気テープ、フロッピーディスク等が挙げられるが、磁気テープではカセット当たりの記録容量を高めるため、磁気テープの厚みを薄くすることが肝要であり、フイルムの厚みとしては厚さが２μｍ以上、８μｍ以下に選ばれ、またフロッピーディスクにおいては２５μｍ以上、７５μｍ以下が好ましく用いられる。

【００１６】

ベースフィルムを薄くする上で、磁気テープの製造工程での加工性、磁気テープの走行性や電磁変換特性の点でベースフィルムの強度および弾性率が高いことが好ましい。例えば、フィルムのいずれの方向においても、強度が２０ｋｇ／ｍｍ^2 以上、更に好ましくは３０ｋｇ／ｍｍ^2 以上であることが好適である。本発明を実施する上で強度の上限は特に限定する理由はないが、機械的特性に優れるアラミドフィルムでも、通常実現可能な強度としては６０ｋｇ／ｍｍ^2 程度である。また、同様に弾性率は１０００ｋｇ／ｍｍ^2 以上、更に好ましくは１３００ｋｇ／ｍｍ^2 以上であることが好適である。弾性率の上限も特に制限されるものではないが、アラミドフィルムにおける実現可能な弾性率としては２５００ｋｇ／ｍｍ^2 程度である。

【００１７】

これらのフィルムの特性は、長尺方向、幅方向のいずれにおいても満足されるべきであるが、それらが必ずしも同じである必要はなく、目的に応じていずれかの特性を高めることも行われてよく、いわゆる長尺方向、幅方向の特性がほぼ等しいバランスタイプ、いずれかの方向により緊張処理された一軸緊張タイプのいずれであってもよい。

本発明の目的とする高密度記録用磁気メディアとしては、磁性金属粉をバインダにより塗布積層したタイプの他に、磁性金属を蒸着またはスパッタなどのベーパーデポジット法による磁性金属薄膜を磁性層とするものも好ましく用いられるが、ベーパーデポジット法を用いる上でフイルムの耐熱性が必要であり、耐熱性の尺度として２００℃における熱収縮率が、フィルムのいずれの方向においても２％以下、更に好ましくは１％以下であることが必要である。ベースフィルムの耐熱性がこれ以下であれば、金属薄膜を設置する際フィルムの変形が生じるため望ましくない。特に、今後の更なる磁性層の高性能化の要請により、金属薄膜製造時のエネルギー密度の増大が考えられ、フィルムの受ける熱エネルギーは増大する一方であり、フィルムの耐熱性は重要である。

【００１８】

これらの特性を満足する耐熱性フィルムとしては、アラミド樹脂やポリイミド樹脂よりなるフィルムの一部の物が使用可能である。

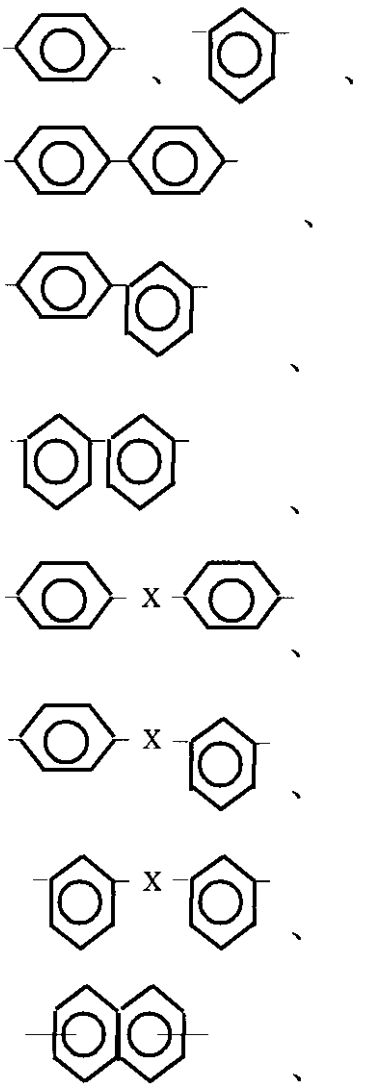
本発明のフィルムは、コロイド状に単独に分散されている平均直径が５～５０ｎｍの微粒子Ａを耐熱性合成樹脂に対して０．００５～１重量％になるように、平均凝集度が１～３の範囲に希釈分散し、コロイド状に単独に分散されている平均直径が６０～２００ｎｍの微粒子Ｂを耐熱性合成樹脂に対して０．００５～１重量％の範囲で且つ粒子数比で微粒子Ａの１／３２以下になるように、平均凝集度が１～３の範囲に希釈分散した溶剤を用いて樹脂溶液を調整し、フィルムに成形することにより製造できる。ここで微粒子Ａと微粒子Ｂの粒子数比は、それぞれの平均直径と濃度により算出され、フィルム表面のそれぞれの微粒子の平面密度として１／１０以下に相当する量比である。

【００１９】

本発明に用いられるアラミド樹脂としては、次の構成単位からなる群より選択された単位

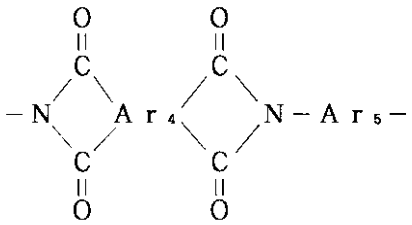
より実質的に構成される。
－ＮＨ－Ａｒ$_1$－ＮＨ－　（１）
－ＣＯ－Ａｒ$_2$－ＣＯ－　（２）
－ＮＨ－Ａｒ$_3$－ＣＯ－　（３）
ここでＡｒ$_1$、Ａｒ$_2$、Ａｒ$_3$は少なくとも１個の芳香環を含み、同一でも異なっていてもよく、これらの代表例としては次の化１で表される基などが挙げられる。
【００２０】
【化１】

化１



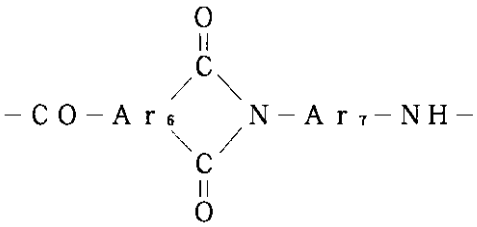
【００２１】
また、これらの芳香環の環上の水素の一部が、ハロゲン基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基などで置換されているものも含む。また、Ｘは－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、－ＣＯ－などである。
特に、全ての芳香環の８０モル％以上がパラ位にて結合されているアラミド樹脂は、本発明に用いられるフィルムを製造する上で好ましい。
本発明に用いられるポリイミド樹脂としては、ポリマーの繰り返し単位の中に芳香環とイミド基をそれぞれ１個以上含むものであり、次の化２または化３の一般式で表されるものである。
【００２２】
【化２】

化２



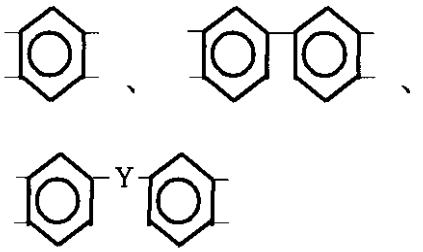
【００２３】
【化３】

化３



ここでＡｒ$_4$ およびＡｒ$_6$ は少なくとも１個の芳香環を含み、イミド環を形成する２個のカルボニル基は芳香環上の隣接する炭素原子に結合している。このＡｒ$_4$ は、芳香族テトラカルボン酸またはその無水物に由来する。代表例としては、次の化４で表される基が挙げられる。
【００２４】
【化４】

化４



ここでＹは、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＨ$_2$ －、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$ －などである。また、Ａｒ$_6$ は無水トリカルボン酸、あるいはそのハライドに由来する。代表例としては、次の化５で表される基が挙げられる。
【００２５】
【化５】

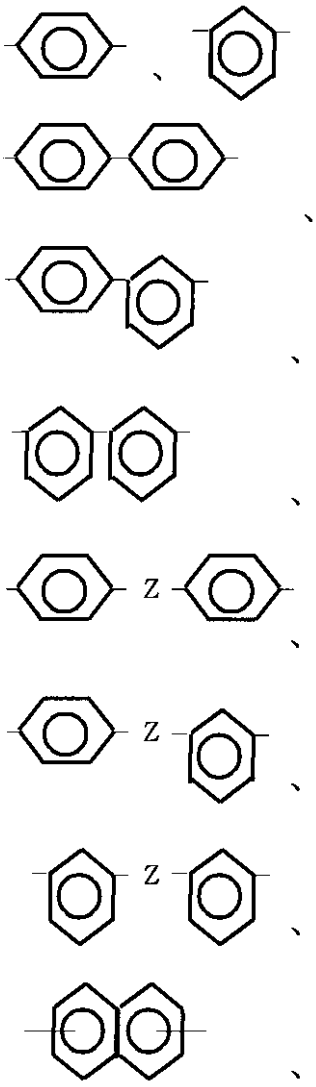
化５



Ａｒ$_5$ 、Ａｒ$_7$ は、少なくとも１個の芳香環を含み、芳香族ジアミン、芳香族イソシアネートに由来する。Ａｒ$_5$ またはＡｒ$_7$ の代表例としては次の化６で表される基が挙げられ

る。
【００２６】
【化６】

化６



ここで、これらの芳香環の環上の水素の一部が、ハロゲン基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基などで置換されているものも含む。Ｚは、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－、－ＣＯ－などである。
【００２７】
特に、Ａｒ$_5$、Ａｒ$_7$の８０％以上がパラ位に結合された芳香環であるポリイミド樹脂が、本発明に用いられるフィルムを製造する上で好ましい。
また、本発明を実施する上で、フィルムを製造するに用いられるアラミド樹脂またはポリイミド樹脂には、フィルムの物性を損ねたり、本発明の目的に反しない限り、前述の微粒子の他に、酸化防止剤、その他の添加剤などや、他のポリマーが含まれていてもよい。
また、フィルムには染料や顔料などの着色剤や、難燃剤、帯電防止剤、酸化防止剤、その他の改質剤についても、それが本発明の目的に反しない限り含まれていてもよい。
【００２８】
本発明のフィルムの製造法については、特に限定されるものではなく、それぞれの樹脂に適した製造法が採用されてよい。
まずアラミド樹脂については、有機溶剤可溶のものでは、直接溶剤中で重合するか、一旦ポリマーを単離した後再溶解するなどして溶液とし、ついで乾式法または湿式法にて製膜

され、また、ポリパラフェニレンテレフタルアミド（ＰＰＴＡ）等の有機溶剤に難溶のものについては、濃硫酸などに溶解して溶液とし、ついで湿式法にて製膜される。
一方、ポリイミド樹脂については、有機溶剤中にてテトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンを反応させて、ポリアミド酸とし、この溶液をそのまま、または一旦閉環処理してポリイミドとし、再度溶剤に溶解して溶液を得、それらを乾式法または湿式法にて製膜される。

【００２９】
乾式法では、溶液はダイから押し出され、金属ドラムやエンドレスベルトなどの支持体上にキャストされ、キャストされた溶液が自己支持性あるフィルムを形成するまで乾燥またはイミド化反応が進められる。
湿式法では、溶液はダイから直接凝固液中に押し出されるか、乾式と同様に金属ドラムまたはエンドレスベルト上にキャストされた後、凝固液中に導かれ、凝固される。
ついでこれらのフィルムはフィルム中の溶剤や無機塩などを洗浄され、延伸、乾燥、熱処理などの処理を受ける。
本発明の表面平滑性のフィルムは、アラミド樹脂またはポリイミドもしくはポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液中に、特定の凝集状態に調整された微粒子を混入し、この溶液を製膜することにより製造される。

【００３０】
本発明のフィルムの表面の表面粗さを実現する上で、表面を形成する樹脂溶液の微粒子の分散が重要である。微粒子ＡおよびＢはいずれも樹脂溶液中で平均凝集度が１～３、更に好ましくは１～２程度に分散されていることが肝要である。このような樹脂溶液中での微粒子の分散状態を実現する方法としては、用いる溶剤に微粒子を平均凝集度が１～３、好ましくは１～２の範囲に分散させ、そのように調整された溶剤を用いて樹脂溶液を調整する。樹脂溶液の調整法としては、上記の微粒子分散溶剤中で樹脂を重合するか、その溶剤中に樹脂を溶解するか、または微粒子を含有しない溶剤に樹脂を溶解した溶液に、上記の微粒子分散溶剤を添加して混合する方法が用いられる。

【００３１】
溶剤中でこのような微粒子の分散状態を実現する上で、粉末の微粒子を水または各種有機溶剤に分散する方法では、強力なホモジナイザーを用いたとしても、完全な凝集微粒子の分離、分散が実現されず、好ましくなく、微粒子がコロイド状に単独に分散されているものを用いる必要がある。
市販のコロイド状の微粒子分散液は通常２０重量％～５０重量％程度の濃度で販売されているが、これらの市販のコロイド状の微粒子分散液を用いたとしても、無機酸または無機塩を含有する溶剤に混合する際に微粒子の凝集が発生し、目的とする分散状態を実現することは難しい。

【００３２】
本発明のフィルムを製造するに当たって、微粒子の好ましい分散状態を実現する具体的な方法としては、例えば、微粒子のコロイド状分散液を、予め無機酸または無機塩を含有しない溶剤または分散液に用いられている分散剤で、微粒子濃度が１～１０重量％、更に好ましくは２～８重量％となるように希釈した後、この希釈分散液を無機酸または無機塩を含有する溶剤に混合して、平均凝集度が１～３に微粒子を分散させた溶剤とし、これを用いて耐熱性合成樹脂溶液を調整することによって実現できる。微粒子濃度が１０重量％を超える分散液を無機酸または無機塩を含有する溶剤に混合すると、コロイド状微粒子の凝集度が高くなり好ましくない。

【００３３】
微粒子のコロイド状分散液を希釈する方法や条件は特に限定されるものではない。また、微粒子の希釈分散液を無機酸または無機塩を含有する溶剤に混合する方法は特に限定するものではなく、通常の混合装置の他、撹拌式ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーなども用いてよい。
また、微粒子濃度が３～１０重量％となるように希釈した希釈分散液を、無機酸または無

機塩を含有する溶剤に混合するに当っては、溶剤が毎分５０～１０００ｍの速度で流動する中に、希釈分散液の添加量を毎分溶剤量の０．１容量％を超えない速度で溶剤に加えることは、好ましい分散性を実現することができ、好ましい実施態様である。

【００３４】

また、無機酸または無機塩を含有する溶剤に直接コロイド状微粒子を１０％を超えて含有する分散液を添加するに当り、分散液を超音波ホモジナイザかきまぜ下の溶剤中に、分散液の添加量を毎分溶剤量の０．１％を超えない速度で溶剤に加えることによっても、平均凝集度が１～３に微粒子を分散することが可能である。

上記の方法で微粒子を分散された溶剤は、重合や樹脂の溶解に用いられるに先立って、万が一発生した凝集粒子や微粒子以外の異物を除去するためろ過することも好ましい実施形態である。

【００３５】

平均直径が５～５０ｎｍの微粒子Ａと平均直径が６０～２００ｎｍの微粒子Ｂは、希釈に先立って所定の比率に混合された後所定の濃度まで希釈分散しても、それぞれを個別に所定の濃度に希釈分散させた後混合しても、いずれの方法であっても良い。またいずれかの微粒子を分散した溶剤に耐熱性樹脂を溶解した後、他の微粒子を分散した溶剤を添加して混合することも本発明の一実施態様である。

一旦溶剤中に分散された微粒子は比較的安定で、経時的に微粒子が凝集することは少ないが、調整後速やかに用いることは好ましい。

【００３６】

本発明のフィルムを用いて磁気テープを製造する方法については、特に制限するものではなく、従来の磁性粉をバインダーによりフィルム上に塗工する方法でも、ベーパーデポジット法により磁性層の金属薄膜を形成する方法でもよい。塗布型磁気テープを製造するにおいても、磁性材料の種類や寸法、バインダーの種類や配合、塗布方法などは任意のものが選択されてよい。また、磁性層の金属薄膜を形成する方法も公知の方法が任意に用いられてよく、例えば、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｆｅや、これらの合金をベーパーデポジション法、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などにより、ベースフィルム上に直接、またはＡｌ、Ｔｉ、Ｃｒなどのプレコート層を形成した後、薄膜状に結晶として成長させる。水平磁化方式では、磁性層の結晶軸をベースフィルムに斜めに傾けて、垂直磁化方式では垂直に成長させるなどの工夫も、必要に応じて行ってよい。金属薄膜磁性層の表面の耐磨耗性を改良するなどの目的のため、その表面を酸化処理や窒化処理したり、アモルファスカーボン層や結晶ダイヤモンド薄膜相を気相成長法などの手段で設けることも好ましい実施態様である。

【００３７】

本発明のフィルムは、磁気メディアに用いられて有用であるが、勿論用途は磁気テープに限られるものではなく、アモルファスシリコン太陽電池、熱転写印刷リボンなどのベースフィルムとして用いるものにおいても好ましい性能が発揮できる。

【００３８】

【発明の実施の形態】

以下に実施例などにより本発明を具体的に説明するが、本発明をこれら実施例などにより何ら限定するものではない。また、例中特に表示のない％は重量％である。コロイダルシリカの粒径はいずれも平均粒径で示す。

＜特性の測定法＞

本発明の特性値の測定法は次の通りである。

（１）フィルムの厚み、強度、伸度、弾性率の測定法

フィルムの厚みは、デジタル電子マイクロメータ（アンリツ株式会社製Ｋ３５１Ｃ型）により直径２ｍｍの測定子を用いて無作為に１０点を測定しその平均値で表す。

【００３９】

強度、伸度、弾性率は、定速伸長型強伸度測定機を用い、測定長１００ｍｍ、引っ張り速度５０ｍｍ／分で測定したものである。

（２）熱収縮率の測定法
フィルムから２ｃｍ×５ｃｍの試料片を切り出し、４ｃｍの間隔に刃物で傷をつけて標識とし、予め２３℃、５５％ＲＨの雰囲気下に７２時間放置した後、標識間の距離を読み取り顕微鏡にて測定し、次いで２００℃の熱風式オーブンに２時間拘束することなく放置した後、再度２３℃、５５％ＲＨの雰囲気下に７２時間放置した後、標識間の距離を読み取り顕微鏡にて測定して求めた。
（３）原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）による微細突起Ａの密度、最大突起高さ（Ｚｍａｘ）および中心面自乗平均粗さ（ＲＭＳ）測定法
フィルムをシリコンウエハ上にカーボンペーストにて固定し、Ｔｏｐｏｍｅｔｏｒｉｘ社製のＴＭＸ２０１０　Ｄｉｓｃｏｖｅｒｅｒ型ＡＦＭを用いて、ノンコンタクトモードにて３０μｍ×３０μｍの範囲を走査速度２Ｈｚにて観測した。画像処理に当っては、三次元のレベリング処理を施した。なお、微細突起Ａの密度、Ｚｍａｘ、ＲＭＳいずれも、１０視野の測定値の平均値で表す。
【００４０】
（４）微粒子の平均凝集度測定法
フィルムの表面をアルゴンプラズマにてエッチングして微粒子を露出させた後常法により走査型顕微鏡で５万倍で観察し、必要あれば複数の視野から微粒子凝集物（単独で存在するものも含む）の５０個以上につき、各単独または凝集して分散している各々について、それらを構成している微粒子の数を数え、その平均値で表す。
（５）微粒子ＡおよびＢの平面密度の測定法
フィルムから常法により厚み約１００ｎｍの薄片試料を切出し、ＪＥＯＬ社製ＪＥＭ２００ＦＸ型透過型顕微鏡により、５００００倍で観察し、必要あれば複数の視野から微粒子の径の分布を測定し、５～５０ｎｍの微粒子数に対する６０～２００ｎｍの微粒子数の比率を算出した。
【００４１】
【実施例１】
Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）中に２－クロロパラフェニレンジアミン８０モル％と４、４’－ジアミノジフェニルエーテル２０モル％を芳香族ジアミン成分として溶解し、ジアミン成分と当モルの２－クロルテレフタル酸クロライドを添加し、２時間撹拌して重合した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマー濃度が１１％の塩素置換アラミド溶液を得た。
一方、４０ｎｍのコロイド状シリカ粒子を４０％含有する水分散液と８０ｎｍのコロイド状シリカ粒子を４０％含有する分散液を１０００対１の比率で混合し、これを超音波ホモジナイザーでかき混ぜつつＮＭＰ中に分散して、シリカ粒子濃度を０．４４％とし、ついで、上記の芳香族ポリアミドフィルム溶液１００部に対し１０部の割合で添加、混合し樹脂濃度１０％の溶液に調整した。
【００４２】
この溶液を１０μｍカットの金属繊維焼結不織布製フィルタにてろ過した後、Ｔダイを通じてエンドレスベルト上にキャストし、１８０℃の熱風で２分間溶剤を蒸発させた後、ベルトからフィルムを剥離した。次いで、フィルムを水洗しつつ縦方向に１．２倍延伸し、テンターでフィルムを把持し、横方向に１．３倍延伸しつつ１５０℃の熱風にて乾燥し、次いで２８０℃で１．５分間熱処理を施し、厚さ６μｍのフィルムを問題なく巻き取った。
得られたフィルムのシリカ微粒子の平均凝集度は粒径が４０ｎｍ前後の微粒子が２．９であり、粒径が８０ｎｍ前後の微粒子が２．３であった。フィルムの微細突起Ａの密度は５×10^5個／mm^2、微細突起Ｂの密度は１．２×10^3個／mm^2であり、フィルムの長手方向、幅方向の機械的特性がそれぞれ、強度は３５、３４ｋｇ／mm^2、弾性率が１２５０、１２００ｋｇ／mm^2であり、２００℃での熱収縮率は１．０、１．１％であった。
このフィルムは、製造工程での滑り性には全く問題なく、また蒸着型磁気テープ製造にお

いても全く問題は発生しなかった。

【００４３】

【比較例１】

比較のため実施例１の４０ｎｍのコロイド状シリカ粒子を加えなかったほかは同様にしてアラミドフィルムを製造したところ、フィルムの滑りが悪くしわが発生しやすいため連続して安定に巻き取ることができなかった。

得られたフィルムは、粒径が８０ｎｍ前後の微粒子シリカ微粒子の平均凝集度は２．３であり、微細突起Ａの密度は2×10^{2}個／mm^{2}、微細突起Ｂの密度は1.0×10^{3}個／mm^{2}であり、フィルムの長手方向、幅方向の機械的特性がそれぞれ、強度は３４、３４ｋｇ／mm^{2}、弾性率が１２００、１２２０ｋｇ／mm^{2}であり、２００℃での熱収縮率は１．０、１．１％であった。

【００４４】

【実施例２】

２０ｎｍのコロイド状シリカ粒子を４０％含有する分散液を蒸留水に混合して５％のシリカ濃度の希釈液を準備し、１００．６％の濃硫酸が１００ｍ／分の速度で循環されているパイプの枝管から、循環濃硫酸量に対し０．０６容量％／分の比率でシリカ希釈液を送り混合して、シリカ濃度が０．０２％の濃硫酸を調整した。

この濃硫酸を用いてＰＰＴＡを溶解し、ポリマー濃度が１４．０％のＰＰＴＡ溶液を調整した。

１００ｎｍのコロイド状シリカ粒子を４０％含有する分散液を、２０ｎｍのコロイダルシリカの場合と同様にして濃硫酸に分散し、シリカ濃度が０．０２％の濃硫酸を調整し、上記のＰＰＴＡ溶液１００部に対し１２部となるように、混練しつつ添加し、２０ｎｍのシリカを０．０１６％、１００ｎｍのシリカを０．００１９％含有する１２．５％のＰＰＴＡ溶液を調整した。

【００４５】

このＰＰＴＡ溶液を５μｍカットのステンレス鋼の焼結不織布製のフィルターでろ過した後、ダイから鏡面に研磨したタンタル製のエンドレスベルト上にドラフト率１．２でキャストした。次いで、ベルト上で加熱と同時に吸湿処理して、樹脂溶液を液晶相から等方相に相転換した後、１０℃の３０％硫酸中にて凝固させ、中和、水洗し、縦方向に１．１倍に延伸した後、クリップテンターにより横方向に１．１倍の延伸を施し、定長状態を保ちつつ熱風乾燥し、次いでテンターでフィルムを保持したまま４３０℃で熱処理した後巻き取った。フィルムの製造状況は極めて安定しており、６０００ｍを連続して巻き取れた。

得られたＰＰＴＡフィルムは４．５μｍの厚みであり、シリカ微粒子の平均凝集度は２．０であり、フィルムの微細突起Ａの密度は5×10^{9}個／mm^{2}、微細突起Ｂの密度は2×10^{3}個／mm^{2}であり、フィルムの物性は長尺方向、幅方向にそれぞれ、強度４２、４３ｋｇ／mm^{2}、伸度１４、１２％、弾性率１５１０、１５１０ｋｇ／mm^{2}、２００℃熱収縮率０．２、０．２％であった。

【００４６】

【比較例２】

実施例２において、１００ｎｍのシリカ分散液に代えて、シリカを全く含まない濃硫酸を用いた他は同様にしてＰＰＴＡフィルムを製造したところ、フィルムの滑りが悪いために巻き取りに際してしわの発生が多発し、長尺の巻き取りは不可能であった。

得られたＰＰＴＡフィルムは４．５μｍの厚みであり、シリカ微粒子の平均凝集度は２．８であり、フィルムの微細突起Ａの密度は5.1×10^{9}個／mm^{2}、微細突起Ｂの密度は０．５個／mm^{2}であり、フィルムの物性は長尺方向、幅方向にそれぞれ、強度４３、４３ｋｇ／mm^{2}、伸度１４、１３％、弾性率１５００、１５１０ｋｇ／mm^{2}、２００℃熱収縮率０．２、０．２％であった。

【００４７】

【比較例３】

５０ｎｍの粉体の球状シリカを１００％の濃硫酸中に６％添加し、超音波ホモジナイザに

て２４時間処理した後、未分散シリカをろ過して除去し、次いで１００％濃硫酸にてシリカ濃度を０．２５％とし、ＰＰＴＡを溶解して１２．５％のＰＰＴＡ溶液を調整した。この溶液を用いた他は実施例２と同様にしてＰＰＴＡフィルムを製造した。
得られたＰＰＴＡフィルムは４．５μｍの厚みであり、シリカ微粒子の平均凝集度は１８．５であり、粉体シリカの場合は長時間の分散処理にも関わらず完全な分散が不可能であることが分かる。フィルムの微細突起Ａの密度は５．１×１０^{9} 個／ｍｍ^{2} 、微細突起Ｂの密度は３．２×１０^{5} 個／ｍｍ^{2} であり、フィルムの物性は長尺方向、幅方向にそれぞれ、強度４３、４３ｋｇ／ｍｍ^{2} 、伸度１４、１３％、弾性率１５００、１５１０ｋｇ／ｍｍ^{2} 、２００℃熱収縮率０．２、０．２％であった。

【００４８】

【発明の効果】

本発明によれば、高密度記録用磁気メディアの磁性層を形成する上で要求される極めて平滑な表面性を持ちながら適度の滑り性を同時に実現できるため、フィルム製造工程、磁気メディア製造工程での各設備との滑り性は損われず、一方本発明のフィルムを用いて製造された磁気メディアは、磁気ヘッドの磁性層表面の追従を妨げることのない平滑な表面が得られ、短波長の信号の書込み、読取りに際してもエラーの発生が少ない。
本発明のフィルムを用いた磁気メディアによれば、今後ますます要求が高まる短波長信号による高記録容量の磁気記録が可能となり、マルチメディアなどの情報記録用途、デジタルハイビジョンなどの高品位テレビ映像の録画、高度情報化社会におけるコンピュータ情報記録のバックアップなどに有用である。
また、本発明のフィルムはその他の用途、例えば昇華型プリンタ用インクリボンのベースなどに用いも、極めて平滑な表面と滑り性が発揮され、特に用途を限定されるものではない。

フロントページの続き

(72)発明者　山田　孝志
宮崎県延岡市旭町６丁目４１００番地　旭化成工業株式会社内

審査官　富澤　哲生

(56)参考文献　国際公開第９６／００６１２８（WO，Ａ１）
特開平０８－２３５５５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０７７８９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１９４７７２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１８３６１３（ＪＰ，Ａ）
特許第２５１３８３７（ＪＰ，Ｂ２）
特許第２５１３８２６（ＪＰ，Ｂ２）
特開平０８－２９４９７５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２７３１４２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G11B　5/62
G11B　5/85
C08J　5/18