

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
G11B 5/84(45) 공고일자 1989년08월26일
(11) 공고번호 89-003198

(21) 출원번호	특1984-0004590	(65) 공개번호	특1985-0005667
(22) 출원일자	1984년08월01일	(43) 공개일자	1985년08월28일

(30) 우선권주장 249886 1983년12월27일 일본(JP)
(71) 출원인 가부시기 가이샤 도시바 사바 쇼오이찌

일본국 가나가와엔 가와사끼시 사이와이구 호리가와쵸오 72반지

(72) 발명자 이도오 다께오
 일본국 가나가와엔 요꼬하마시 도즈까구 가미고오쪼오 1725-60
 다께우찌 하지메
 일본국 가나가와엔 요꼬하마시 이소고구 시오미다이 2-8-2
 후까야 도시오
 일본국 가나가와엔 요꼬하마시 가나가와구 산마이쪼오 241-2
 하시 모도 미노투
 일본국 가나가와엔 가와사끼시 다마구 스게 3058
 고이시 마스미
 일본국 가나가와엔 사가미하라시 우노모리 30 우노모리 이 403

(74) 대리인 나영환

심사관 : 백승남 (책자공보 제1632호)**(54) 자기 기록 매체의 제조 방법****요약**

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

자기 기록 매체의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 자기기록매체의 제조 방법, 특히 자기 기록층용의 자성조성을 조제공정을 개량한 자기 기록 매체의 제조 방법에 관한다.

종래, 자기 기록매체는 침상(모양)의 γ -페라이트분 표면에 Co를 피착시킨 γ -페라이트분과 용제 및 바인더 수지와를 혼합하여서 자성 도료를 조제하고, 이를 예컨대 포리에스텔필름과 같은 기체의 표면에 도포하고, 건조 하여서 제조된다.

그런데, 근년에 상술한 자기기록매체에 있어서 고밀도 기록화가 요구되고 있어, 이를 실현하는 방법으로서, 상기 γ -페라이트분의 소립경화나, 이들의 환원분말(금속 분말)의 사용등이 고려되고 있다. 이와 같은 고밀도 자기 기록매체를 제조하는 기술적 포인트는, 여하히 이들의 초미분말을 바인더 수지중에 분산하는 가에 달려있다고 하여도 과언은 아니다. 이 때문에, 분산에는 다대한 노력이 소모되어, 예컨대 자성분이 표면개질, 각종의 분산기, 프로세스의 개발, 새로운 분산제나 바인더수지의 채용등 분산성을 개선하기 위해 각종 방법이 검토되어 왔다. 그중에서 자성분 분산방법에 관하여서는 자성분을 물 또는 유자용제중에서 분산제나 바인더 수지와 더불어 디졸버나 연사기, 보울밀, 모래연삭기, 페인트 세이커 기타의 분산기로 분산하는 소위 습식분산법이 채용되고 있다. 이 이유는 자기 카아드 등 일부를 제외하는 대부분의 용도에 공여되고 있는 침상의 γ -페라이트분이나 금속분 등을, 기계적인 응력에 대하여서 연하고, 부러지기 쉬운것, 그리고 금속분은 특히 산화되기 쉽고, 건조한 상태에서는 발화하거나, 폭발하거나 하는 위험성이 있기 때문에 항상 젖은 상태로 취급할 필요가 있는 것 등에 의한 것으로 생각된다. 이와같이 종래에는 번잡 또는 복잡한 분산수단에 의해 자성도료를 조제하고 있었기 때문에 자기 기록매체의 생산성이 낮다는 문제가 항상 따라 다닌다.

본 발명은 간단한 조작에 의해 자성분과 바인더 수지와를 포함하는 자성조성을 조제하는 것을 가능케하고, 이 자성조성을 자기기록층형성용이 출발원료로서 사용하는 것에 의해 자기기록 매체를 양산적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하려는 것이다. 본 발명자들은 자성분, 특히, 치환원소를 포함하는 6방정 페라이트분이 기계적 응력에 대하여서 안정한 것에 착안하고, 이 6방정 페라이트분을 상온으로 고형의 바인더 수지에 용제를 사용하지 않고서, 직접 가해 기계적으로 분쇄, 혼합하는 것에 의해서 6방정 페라이트분의 바인더 수지에 의해 균일하게 피복되어서 고효율로 분산된 자성조성

물을 조제할 수 있어 기술한 목적의 자기 기록매체를 제조할 수 있는 방법을 발견한 것이다.

즉, 본 발명은 자성분과 바인더수지를 주성분으로 하는 자성조성물을 의해 자기기록층을 형성하여서 자기기록매체를 제조함에 있어, 상기 자성 조성물을 자성분과 상온으로 고형의 바인더 수지와를 기계적으로 분쇄, 혼합하는 공정을 포함하는 수단에 의해 조제시키는 것을 특징으로 하는 자기기록매체의 제조 방법이다.

상기 자성분으로서는 치환원소를 포함하는 6방정 페라이드 분이 적합하다. 이러한 6방정 페라이트분이란, 일반석 $Mo'n(Fe_2O_3)$ 으로 표시되는 6방정 페라이트이며, M은 Ba, St, Pb, Ca의 어느 1종, n은 5~6이며, Fe의 일부는 Ti, Co, Zn, In, Mn, Cu, Ge, Nb등의 천이금속으로 치환되어 있어도 좋다. 이 같은 6방정 페라이트의 미립자는 정 6각형의 단결정으로, 그 입경은 통상 정 6각판의 대각선의 길이로 표시되고, 판의 두께는 대각선의 길이의 112~1/10정도이며, 또한 그 자화용이축은 판면과 수직의 방향에 있다. 또, 자성분은 고분산화를 도모하는 관점에서, 소결이나, 건조용집이 잘안되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

자성분의 소결은 그 제조방법에 의존하는 일이 크지만 그拉斯결정 화법으로 제조된 자성분의 소결이 거의 없으므로, 본 발명 방법으로 사용하는 것에 접합하다. 한편, 자성분의 응집력을 악화시키는 데는 사전에 자성분의 표면처리를 행하여 주는 것에 의해 달성된다. 이표면처리방법으로서는 Ti-결합체, Si-결합체, Al-결합체, Zn-결합체 등의 각종 결합체, 각종 클로이드 제에 의한 처리 플라즈마처리, 계면활성제 피착처리등이 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 이 같은 처리등이 행해진 자성분은, 바인더 수지와 강고히 결착하기 위해, 내마모성등의 기계적 성질이 뛰어난 외에 도료상태에서도 안정한 분산성을 유지할 수 있기 때문에 자기 테이프나 디스트용자기 기록 매체로서 사용한 경우, 탁월한 전자 변화특성을 표시하는 것등에서 실용상 많은 이점을 재래한다.

상기 바인더수지는, 분산시에 고형의 것에 한한다. 따라서, 통상은 상온으로 고형의 수지가 바람직 하나, 특히 냉각하면서 분산을 행하는 경우는 상온으로 액상이라도 분산시에 고형이면 지장이 없다. 바인더수지의 형상은 괴상, 페렛상이라도 좋으나 분산효율을 향상시키는 관점에서 분말상으로 사용하는 것이 바람직하다. 이 같은 바인더수지로서는 예컨대, 염화비닐, 초산비닐, 비닐, 알콩공중합체, 염화비닐, 초산비닐, 무수말레인산 중합체, 염화비닐 아크릴공중합체, 염화비닐 아크릴 무수말레인산공중합체 등에 대표되는 염화비닐계공중합체 또는 염화비닐리덴, 폴리비닐알콜, 폴리비닐호루말, 폴리비닐보티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리에스탈, 폴리우레탄, 폴리아크리레이드, 폴리카아보네이트, 폴리에틸, 폴리아크릴산, 폴리비닐 피로리덴, 폴리-P-비닐페놀, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드수지, 셀루로우즈계수지, 폐녹시수지 등의 열가소성 수지 혹은 에폭시수지, 불포화 폴리에스텔, 폐놀수지, 메라민수지, 요소수지, 푸란수지, 크실렌수지, 캐통수지등에 대표되는 열결화성수지를 들 수 있다. 이들의 바인더 수지는 일종 또는 2종 이상의 혼합물로 사용된다. 상기 자성분과 바인더수지와의 배합비율을 자성분 100중량부에 대하여 바인더 수지를 5~200중량부 배합하는 것이 바람직하다. 이 이유는 바인더 수지의 배합량을 5중량부미만으로 하면 자성분의 분산도가 저하하고 또한 용제회석이나 자장배향하는 때의 안정성도 저하된다.

한편, 바인더수지의 배합량의 200중량부를 넘으면 자기 기록 매체로서 필요한 자기특성이 얻어질 수 없게 된다.

상기, 자성분과 바인더수지와의 분쇄, 혼합 즉, 건식분산은 믹서, 헨셀믹서, 아토라이터, 아토마이저 코파밀등의 기기를 사용한다. 이를 분산혼합기를 사용하여서 자성분과 바인더 수지와를 건식분산하는 경우 사용하는 기기의 성능 바인더수지의 융점을 고려하여서 분산조건을 설정하나, 분산시간은 통상 1분간 내지 60분간 정도 온도는 상온 내지 150의 범위에서 행하는 것이 바람직하다.

또, 건식분산에 있어서는 각종의 첨가제를 사전에 가해놓고, 저성분, 마인더수지와 더불어 분산하는 것도 가능하다. 첨가 제로서는, 예컨대, 카아본, 그래파이트(흑연)등의 대전방지제, 산화크롬, 산화알루미나에 대료되는 각종연마제 탄산칼슘, 산화마그네슘 실리카등의 무기분말, 지방산, 지방산에스텔, 지방산아미드, 실리콘오일, 프로로카아본등의 윤활제, 계면활성제, 안정제, 이형제, 안료염료, 노화방지제, 표면처리제, 가소제등이며 통상바인더수지 100 중량부에 대하여서, 50중량부이내로 첨가되는 일이 많다. 또한 0.01~10중량부등이라면 상기 이외의 첨가제도 사용될 수 있다.

그러나, 본 발명에 의하면, 자성분과 바인더 수지와를 기계적으로 분쇄 혼합하는 것에 의해, 간단 또는 단시간의 처리로 마찰열등에 의해 자성분이 수지로 균일하게 피복된 자성조성물을 얻을 수가 있다. 이같이 하여서 얻어진 자성조성물을 그대로 성형하여서 플라스틱 마그넷트나 하아드디스크로서 사용될 수 있다. 또, 자기 테이프나 플로피 디스크등의 자기기록 매체에 적용하는 경우는, 상기 자성조성물을 용제나 수지등으로 렛트 다운하고, 소망의 농도, 정도로 하여서 자성도료를 조제하고, 이 자성 도료를 폴리에스텔 필름등의 비자성 지지체상에 도포하고, 건조 등의 처리를 행하면 된다. 이 같은 렛트 다운에 있어서 보울밀, 샌드밀, 니이더, 3개틀, 콜로이드밀, 페인티 세이커, 호모지나이저, 디졸버등의 분산기를 병용하여도 하등 지장이 없다.

이하 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.

[실시예 1]

우선 화학식 $Ba'6[(Fe0.86 Co0.07 Ti0.07)_2O_3]$ 의 치환형 배륨페라이트분(MS : 59emu/g, Hc : 7800e)2Kg에 도전성 카아본브랙 100g, 알미나 50g, 염화비닐, 초산비닐공중합체(UCC 사제 상품명 : VAGH)200g을 각기 평량(枰量)하고, 이들을 헨셀믹서에 투입하고, 냉각하면서 20분간 건식분산을 행하고, 자성조성물을 만들었다. 얻어진 자성보성물을 주사형 전자현미경으로 관찰(800배)한바, 수지와 바륨 페라이트분, 카아본, 알루미나가 균일하게 혼합분산 되어 있다.

이어서, 상기 자성조성물을 메틸에틸케텐/토루엔의 혼합용제(혼합비율 1 : 1)2Kg과 폴리우레탄수지(일본 폴리우렌탄 사제 상품명 : N-2301)200g (100%고형분으로서)를 가하고, 샌드 그라인드 밀을 사용하여서 2시간 분산하였다. 이어서, 여과를 행하고, 또 다시 폴리 이소시아네이트 경화제(일본 폴

리우레탄사제 상품명 : 콜로네이트 L)를 상기 수지에 대하여 30중량%가하여서, 자성도료를 조제하였다. 이어서, 이 자성도료를 닉터블레이드를 사용하여, 폴리에스텔 필름상으로 도포하고, 두께 $3\mu\text{m}$ 의 자성도막으로 한 후, 이 도막을 수퍼캘린더 장치를 통하여 자기 기록층의 표면 거치름이 $0.04\mu\text{m}$ 이하의 자기 기록매체를 제조하였다.

얻어진 자기기록 매체는 광택도($60^\circ - 60^\circ$)에 있어서, 161° 로 양호하였다.

[실시예 2]

우선, 상기 실시예 1과 동일한 치환형 바륨 페라이트분(MS : 59emu/g Hc : 780 Oe) 100중량부에 대해 염화비닐 초산비닐공중합체(UCC 사제 상품명 : VMCH) 10중량부를 가하고 믹서로 3분간 분산을 행하여서 자성조성물을 만들었다.

이어서, 상기 자성조성을 110.0중량부, 올렌니산 1.5중량부, 산화크립 3.0중량부, 팔미틴산 2.0중량부, 20중량%용액의 폴리무레탄수지(일본 폴리우렌탄사제 상품명 : N-2301) 60.0중량부, 매틸에틸케텐 70.0중량부 및 툴루엔 60.0중량부를 페인트 컨디셔너로 2시간 분산하였다. 이어서, 이 분산물의 여과를 행하고, 또 다시 폴리 이소시아네이트 경화제(일본 폴리우레탄사제 상품명 : 콜로네이트 L)를 상기 수지에 대하여서 20중량%가하여 저성도료를 조제하였다. 계속하여서, 이 자성도료를 어플리케이터로서 폴리에스텔 필름상에 도포하고, 약 $3.5\mu\text{m}$ 의 자성도막으로 한 후, 수퍼캘린더 장치를 통하여 표면을 연마하고, 또 다시 1/2인치폭을 절단하여서 자기 페이트를 제조하였다.

얻어진, 자기 테이프의 전자 변환특성($3.75\text{m/sec } 4\text{ MHz캐리어}$)을 측정한 바, 출력 : $210\mu\text{V}$, S/N 비 : 34.6 dB이었다.

[비교예 1]

실시예 2와 동일한 조성의 자성도료를 습식분산처리에 의해 조제하고, 이 자성도료를 사용하여서 실시예 2와 동일한 방법에 의해 자기테이프를 제조하였다.

얻어진 자기 테이프에 대하여서 실시예 2와 동일한 측정방법에 의해 전자변환을 특성을 조사한 바, 출력은 $175\mu\text{V}$, S/N비는 33.4dB이었다.

[실시예 3~6]

우선, 실시예 2와 동일한 바륨 페라이트분 100중량와 염화비닐, 초산비닐 공중합체 10중량부(UCC 사제 상품명 : VAGH)와의 혼합물(실시예 3), Ti결합제(미의 소아지노모도사제 상품명 : 138S)로 1%피복처리된 동바륨 페라이트분 101중량부와 동공 중합체 10중량부의 혼합물(실시예 4), Ti결합제(아지노모도사제 상품명 : TTS)로 1%피복처리된 동바륨 페라이트분 101중량부와 동공중합체 10중량부의 혼합물(실시예 5) 및 실란 결합제(UCC 사제 상품명 : A-187)로 1% 피복 처리된 동 바륨 페라이트 분 101중량부와 동공중합체 10중량부의 혼합물(실시예 6)을 각기 실시예 2와 동일한 건식 분산처리를 실시하여서 4종의 자성조성을 만들었다. 이어서 이들 자성 조성을 하기표에 표시하는 첨가제, 용제와 더불어 페인트 컨대션너로 2시간 분산처리를 행하여서 자성도료를 조제하였다.

이어서, 이들 자성도료를 사용하여서 실시예 2와 동일한 방법에 의해 자기 테이프를 제조하였다.

[비교예 2-5]

실시예 3-6과 동일한 바륨 페라이트분을 염화비닐 초산 비닐 공중합체 동표의 첨가제 및 용제와 더불어 습식분산 처리를 행하여서 4종의 자성 도료를 사용하여서 실시예 2와 동일한 방법에 의해 자기 테이프를 제조하였다. 그러나 실시예 3~6 및 비교예 2~5의 자기 테이프에 대하여서 전자 변환 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 동표에 병기 하였다.

		실시예 3	비교예 2	실시예 4	비교예 3	실시예 5	비교예 4	실시예 6	비교예 5
건식	분산	유부	유무	유무	유무	유무	유무	유무	유무
표면	처리	미처리	미처리	Ti-결합 제로 처리	좌동	Ti-결합 제로 처리	좌동	실탄결합 제로 처리	좌동
자성	물	100(+) 100	101(+)	101	101(+)	101	101(+)	101	101
바인더	수거	10	10	10	10	10	10	10	10
배	Cr_2O_3	2.5							
합	올레인산	2.0							
량	팔미틴 부틸신	2.0	좌동	좌동	좌동	좌동	좌동	좌동	좌동
중	폴리우레탄 수지	5.0							
량	에틸에틸 케톤	70.0							
부	톨루엔	60.0							
출력	(35v/4 MHz)	185 μ v	185 μ v	210 μ v	180 μ v	205 μ v	180 μ v	175 μ v	155 μ v
S/N비	(35v/4 MHz)	348 μ v	33.1 μ v	35.7 μ v	34.5 μ v	35.5 μ v	34.2 μ v	34.8 μ v	33.5 μ v

상기 표에서 명백한 바와같이 본 실시예 3-6의 자기테이프는 비교예 2-5의 자기 테이프에 비해서 출력 S/N비가 다같이 뛰어난 것을 알 수 있다. 또, 결합제로 처리된 바륨 페라이트분을 사용한 실시예 4-6의 자기테이프는 결합제로 처리되지 않는 바륨 페라이트분을 사용한 실시예 3에 비행서 출력, S/N비가 다같이 뛰어난 것을 알 수 있다. 그 종에서도 Ti-결합제로 처리된 바륨페라이트분을 사용한 경우, 출력, S/N비가 특히 뛰어난 자기 테이프를 얻을 수가 있다.

이상 상술한 바와 같이 본 발명에 의하면 건식법이란 간단한 조작에 의해 자성분과 바인더수지와가 균일하게 분산한 자성조성물을 조제할 수 있고, 이를 자기 기록층 형성용 출발 원료로서 사용하는 것에 의해 출력 S/N비가 뛰어난 자기 기록매체를 양산적으로 제조할 수 있는 방법을 제공 할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

자성분과 바인더 수지를 주성분으로 하는 자성조성물에 의해 자기기록층을 형성하여서 자기기록매체를 제조함에 있어, 상기 자성조성물을 자성분과 상온에서 고형의 바인더수지와를 기계적으로 분쇄, 혼합하는 공정을 포함하는 수단에 의해 제조하는 것을 특징으로 하는 자기기록 매체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 자성분이 치환원소를 포함하는 6방정 페라이트분인 것을 특징으로 하는 자기 기록 매체의 제조 방법.