

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5579418号
(P5579418)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 F 8/30 (2006. 01)

C O 8 F 8/30

C O 8 F 214/06 (2006. 01)

C O 8 F 214/06

C O 8 F 299/00 (2006. 01)

C O 8 F 299/00

G 1 1 B 5/702 (2006. 01)

G 1 1 B 5/702

G 1 1 B 5/738 (2006. 01)

G 1 1 B 5/738

請求項の数 14 (全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-258468 (P2009-258468)
 (22) 出願日 平成21年11月12日 (2009. 11. 12)
 (65) 公開番号 特開2011-102372 (P2011-102372A)
 (43) 公開日 平成23年5月26日 (2011. 5. 26)
 審査請求日 平成24年8月29日 (2012. 8. 29)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 荒木 勝己
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フ
 イルム株式会社内

審査官 武貞 亜弓

最終頁に続く

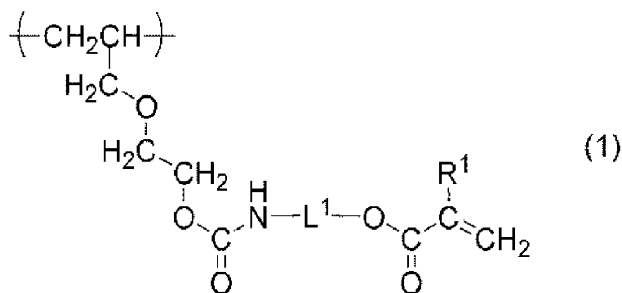
(54) 【発明の名称】 放射線硬化性塩化ビニル系共重合体、磁気記録媒体用結合剤、放射線硬化性組成物およびその硬化物、ならびに磁気記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

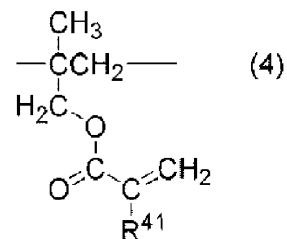
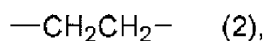
下記一般式 (1) で表される構造単位および下記一般式 (6) で表される構造単位を含むことを特徴とする放射線硬化性塩化ビニル系共重合体。

【化 1】



[一般式 (1) 中、R¹は水素原子またはメチル基を表し、L¹は下記式 (2)、式 (3) または下記一般式 (4) で表される二価の連結基を表す。]

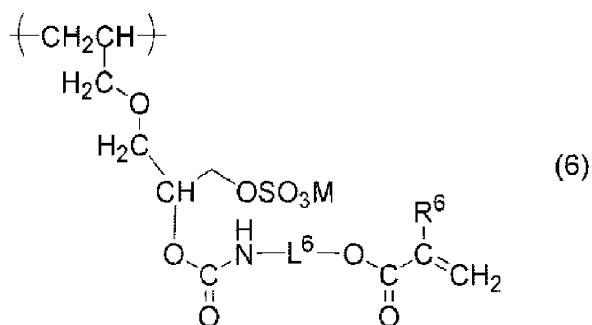
【化 2】



[一般式 (4) 中、 R^{41} は水素原子またはメチル基を表す。]

10

【化 4】



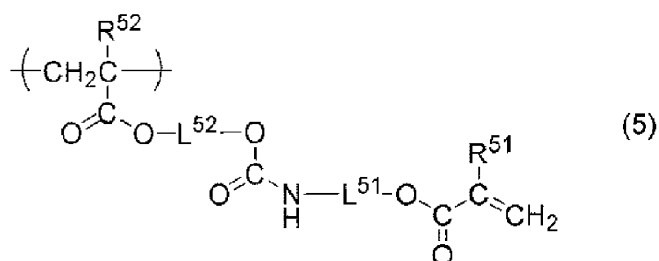
20

[一般式 (6) 中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 L^6 は前記式 (2)、式 (3) または一般式 (4) で表される二価の連結基を表し、 M は水素原子または陽イオンを表す。]

【請求項 2】

下記一般式 (5) で表される構造単位を更に含む請求項 1 に記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体。

【化 3】



30

[一般式 (5) 中、 R^{51} および R^{52} は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 L^{51} は前記式 (2)、式 (3) または一般式 (4) で表される二価の連結基を表し、 L^{52} は二価の連結基を表す。]

40

【請求項 3】

環状エーテル構造を更に含む請求項 1 または 2 に記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体。

【請求項 4】

スルホン酸 (塩) 基および硫酸 (塩) 基からなる群から選ばれる極性基を、 $10 \text{ mmol} / \text{kg}$ 以上 $2000 \text{ mmol} / \text{kg}$ 以下含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体。

【請求項 5】

一般式 (1) で表される構造単位を、1 モル % 以上 50 モル % 以下含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体。

50

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体であることを特徴とする磁気記録媒体用結合剤。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を含む放射線硬化性組成物。

【請求項 8】

ベンゾキノン化合物を更に含む請求項 7 に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 9】

放射線硬化性ポリウレタン樹脂を更に含む請求項 7 または 8 に記載の放射線硬化性組成物。

10

【請求項 10】

磁気記録媒体形成用塗布液として、またはその調製のために使用される請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化性組成物。

【請求項 11】

請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化性組成物を放射線硬化することによって得られた硬化物。

【請求項 12】

非磁性支持体上に、強磁性粉末および結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、

20

請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化性組成物を含む塗布層を放射線硬化することによって得られた放射線硬化層を少なくとも一層有する磁気記録媒体。

【請求項 13】

前記放射線硬化層は、前記磁性層である請求項 12 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 14】

非磁性支持体と磁性層との間に、非磁性粉末および結合剤を含む非磁性層を有し、かつ該非磁性層が前記放射線硬化層である請求項 12 または 13 に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、放射線硬化性塩化ビニル系共重合体に関するものであり、詳しくは、放射線照射による硬化性が良好な放射線硬化性塩化ビニル系共重合体に関するものである。

更に本発明は、上記共重合体である磁気記録媒体用結合剤、上記共重合体を含む放射線硬化性組成物およびその硬化物、ならびに上記組成物から形成された放射線硬化層を有する磁気記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

塗布型磁気記録媒体では、磁性粒子の分散性、塗膜耐久性、電磁変換特性、走行耐久性等に結合剤が重要な役割を果たしている。そこで磁気記録媒体用結合剤に関する様々な検討が行われている。

40

【0003】

従来、磁気記録媒体用結合剤としては、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂が広く使用されていた。これに対し近年、放射線硬化性官能基を導入した放射線硬化性樹脂を磁気記録媒体用結合剤として使用することが提案されている。放射線硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂に比べて硬化処理に要する時間が短時間であるため、生産性の点で有利である。例えば特許文献 1 ~ 3 には、放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を、磁気記録媒体用結合剤として使用することが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 3 5 2 8 0 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 8 8 6 6 号公報

【特許文献 3】特許第 3 1 2 5 9 4 7 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

磁気記録媒体は通常、長期にわたり繰り返し使用されるものであるため、求められる物性の 1 つとして走行耐久性が挙げられる。したがって磁気記録媒体用結合剤としては、繰り返し走行に耐え得る強靱な塗膜を形成できるものが望ましい。しかしながら特許文献 1 ~ 3 に記載された放射線硬化性塩化ビニル系共重合体は放射線硬化した際の硬化性が不十分であり、高強度な塗膜を形成できるものではなかった。

10

【 0 0 0 6 】

また、非磁性支持体上に非磁性層と磁性層とをこの順に有する磁気記録媒体においては、非磁性層の硬化性が乏しいことが、電磁変換特性、保存性、および走行耐久性低下の原因となる。これは以下の理由による。

下層の非磁性層用塗布液と上層の磁性層用塗布液とを逐次で重層塗布する場合には、磁性層塗布液に含まれる溶剤に非磁性層が一部溶解する場合がある。ここで非磁性層を放射線硬化層とすれば、放射線照射により非磁性層中で放射線硬化性成分が重合・架橋し高分子量化が生じるため、磁性層塗布液に含まれる溶剤への溶解を抑制ないしは低減することができる。したがって、下層の非磁性層用塗布液と上層の磁性層用塗布液とを逐次で重層塗布する場合には、上層の磁性層用塗布液を塗布する前に放射線照射を行い、硬化した非磁性層上に磁性層を形成することが好ましい。しかし非磁性層の硬化性が乏しいと放射線硬化処理を施した非磁性層上に磁性層を形成したとしても、磁性層塗布液への非磁性層の溶解による層間混合を十分抑制することは困難である。この結果、非磁性層と磁性層との間の界面変動が大きくなるため磁性層表面の表面平滑性が低下することが、電磁変換特性低下の原因となる。

20

また、非磁性層の硬化が不十分であると非磁性層成分の磁性層側への移動量が多くなり、結果的に磁性層表面からの各種成分の染み出し量が多くなる。このような現象が生じると、保存中に媒体の貼り付きが生じる、媒体表面に析出物が発生する、等の理由から媒体の保存性が低下する。更に、非磁性層の硬化が不十分であると磁性層成分が非磁性層へ浸透しやすくなる。この結果、磁性層が不均一となり磁性層の塗膜強度が低下することが走行耐久性低下の原因となる。

30

以上説明したように、非磁性層に使用される放射線硬化性樹脂には、高い硬化性を有することが求められる。しかし前述のように、特許文献 1 ~ 3 に記載された放射線硬化性塩化ビニル系共重合体は、放射線硬化した際の硬化性が不十分であり、非磁性層用結合剤として十分な特性を有するものではなかった。

【 0 0 0 7 】

そこで本発明の目的は、優れた硬化性を有する、磁気記録媒体用途に好適な放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本願発明者は上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、放射線硬化性樹脂の硬化性を高めるためには、高い反応性を有する放射線硬化性官能基を導入することに加え、樹脂の構造に適度な柔軟性を付与することが有効であるとの知見を得るに至った。これは、高い反応性を有する放射線硬化性官能基が導入された樹脂であっても、その構造が剛直であると放射線硬化性官能基同士が十分に近接することができず、結果的に架橋構造を形成することが困難となると考えられるからである。

そこで本願発明者は、上記知見に基づき更に検討を重ねた結果、下記一般式 (1) で表される構造単位を有する放射線硬化性塩化ビニル系共重合体が、放射線照射時に高い硬化

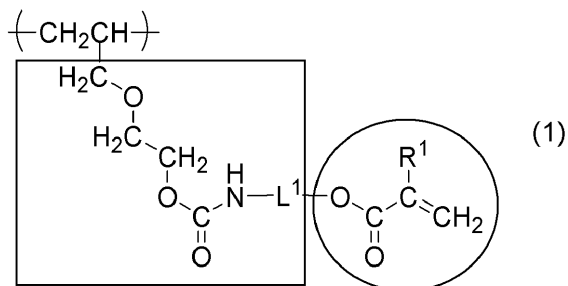
50

性を示し、強靱な塗膜を形成し得ることを新たに見出した。本願発明者は、下記一般式(1)で表される構造中、丸枠線で囲んだ(メタ)アクリロイルオキシ基が放射線硬化性官能基の中でも特に高い反応性を有する基であることと、四角枠線で囲んだ主鎖との連結部分が架橋構造を形成するに足る適度な柔軟性を有することが、上記放射線硬化性塩化ビニル系共重合体が放射線照射時に高い硬化性を示す理由であると推察している。

本願発明は、以上の知見に基づき完成された。

【0009】

【化1】



10

[一般式(1)の詳細は後述する。]

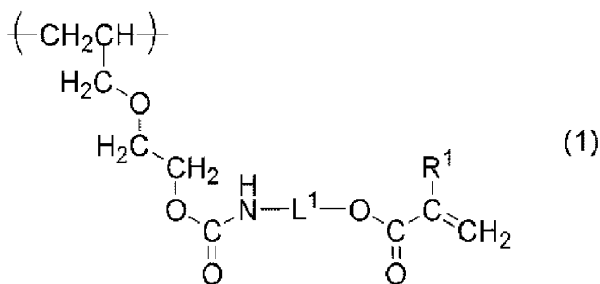
【0010】

即ち、上記目的は、下記手段により達成された。

20

[1] 下記一般式(1)で表される構造単位および下記一般式(6)で表される構造単位を含むことを特徴とする放射線硬化性塩化ビニル系共重合体。

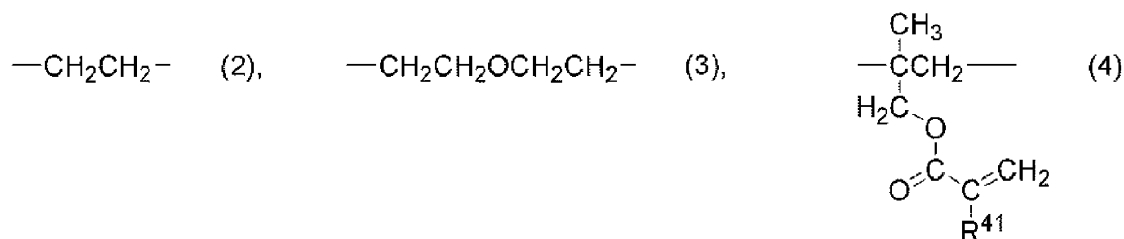
【化2】



30

[一般式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 L^1 は下記式(2)、式(3)または下記一般式(4)で表される二価の連結基を表す。]

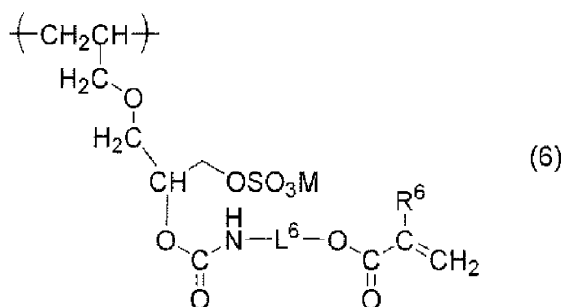
【化3】



40

[一般式(4)中、 R^{41} は水素原子またはメチル基を表す。]

【化 5】

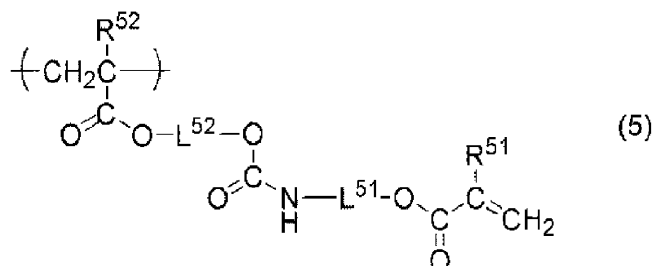


10

[一般式(6)中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 L^6 は前記式(2)、式(3)または一般式(4)で表される二価の連結基を表し、 M は水素原子または陽イオンを表す。]

[2]下記一般式(5)で表される構造単位を更に含む[1]に記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体。

【化 4】



20

[一般式(5)中、 R^{51} および R^{52} は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 L^{51} は前記式(2)、式(3)または一般式(4)で表される二価の連結基を表し、 L^{52} は二価の連結基を表す。]

[3]環状エーテル構造を更に含む[1]または[2]に記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体。

[4]スルホン酸(塩)基および硫酸(塩)基からなる群から選ばれる極性基を、 10 mmol/kg 以上 2000 mmol/kg 以下含有する[1]~[3]のいずれかに記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体。

30

[5]一般式(1)で表される構造単位を、1モル%以上50モル%以下含有する[1]~[4]のいずれかに記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体。

[6][1]~[5]のいずれかに記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体であることを特徴とする磁気記録媒体用結合剤。

[7][1]~[5]のいずれかに記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を含む放射線硬化性組成物。

[8]ベンゾキノン化合物を更に含む[7]に記載の放射線硬化性組成物。

[9]放射線硬化性ポリウレタン樹脂を更に含む[7]または[8]に記載の放射線硬化性組成物。

40

[10]磁気記録媒体形成用塗布液として、またはその調製のために使用される[7]~[9]のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。

[11][7]~[9]のいずれかに記載の放射線硬化性組成物を放射線硬化することによって得られた硬化物。

[12]非磁性支持体上に、強磁性粉末および結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、

[7]~[9]のいずれかに記載の放射線硬化性組成物を含む塗布層を放射線硬化することによって得られた放射線硬化層を少なくとも一層有する磁気記録媒体。

[13]前記放射線硬化層は、前記磁性層である[12]に記載の磁気記録媒体。

50

[1 4] 非磁性支持体と磁性層との間に、非磁性粉末および結合剤を含む非磁性層を有し、かつ該非磁性層が前記放射線硬化層である[1 2]または[1 3]に記載の磁気記録媒体。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、放射線照射による硬化性（架橋性）に優れた、磁気記録媒体用途に好適な放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を提供することができる。

本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体は、磁気記録媒体の磁性層、非磁性層等の塗布層形成のために使用した場合、放射線照射により良好な硬化性を示し高い塗膜強度を有する塗布層を形成することができる。また、磁気記録媒体用結合剤として熱硬化性樹脂を使用すると塗膜硬化のために長時間の熱処理を要するのに対し、放射線硬化性樹脂であれば短時間の放射線照射により塗膜を硬化させることができるため、本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体は生産性の点でもきわめて有利である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

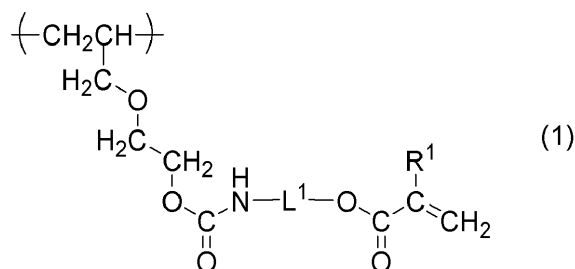
[放射線硬化性塩化ビニル系共重合体]

本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体（以下、単に「共重合体」ともいう）は、放射線照射により硬化反応（架橋反応）を起こし得る放射線硬化性官能基を有する塩化ビニル系共重合体であり、放射線硬化性官能基の少なくとも１つが、下記一般式（１）で表される構造単位に含まれる（メタ）アクリロイルオキシ基である。本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体は、先に説明したように、高い反応性を有する（メタ）アクリロイルオキシ基が適度な柔軟性を有する連結部分を介して主鎖と結合していることにより、放射線照射時に高い硬化性を示すことができると推察される。

なお、本発明において、「（メタ）アクリロイルオキシ基」とは、メタクリロイルオキシ基とアクリロイルオキシ基とを含むものとする。また、本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体は、放射線硬化性官能基として（メタ）アクリロイルオキシ基以外の基を含むこともできる。そのような放射線硬化性官能基としては、反応性の点から、ラジカル重合性の炭素-炭素二重結合基が好ましく、アクリル系二重結合基が更に好ましい。ここでアクリル系二重結合基とは、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド等の残基をいう。

【 0 0 1 3 】

【化 6】



【 0 0 1 4 】

以下、一般式（１）について更に詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

一般式（１）中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表す。 R^1 が水素原子、メチル基のいずれであっても高い硬化性を得ることができるが、供給性の観点からは、 R^1 はメチル基であることが好ましい。

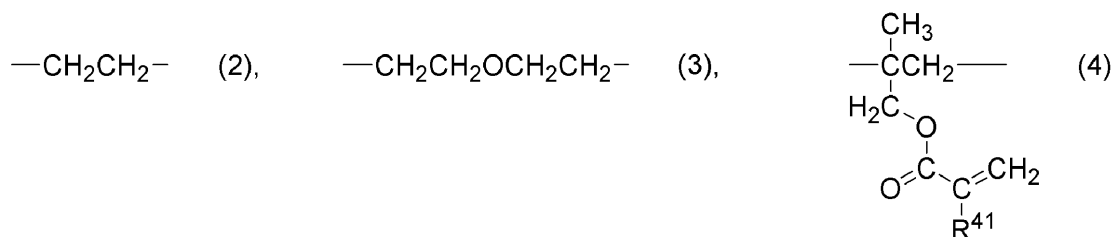
【 0 0 1 6 】

一般式（１）中、 L^1 は下記式（２）、式（３）または下記一般式（４）で表される二価の連結基を表す。一般式（４）中、 R^{41} は水素原子またはメチル基を表し、供給性の観点から、 R^{41} は水素原子が好ましい。使用する系により異なるが、一般に、硬化性の観点からは、式（３）、一般式（４）で表される二価の連結基が好ましく、コストの点からは

、式(2)、式(3)で表される二価の連結基が好ましい。

【0017】

【化7】



10

【0018】

本発明の共重合体は、放射線照射時の硬化性をよりいっそう高める観点から、一般式(1)で表される構造単位を、全重合単位を100モル%として1モル%以上含むことが好ましい。本発明の共重合体中の一般式(1)で表される構造単位の含有率の上限は特に限定されるものではないが、例えば5モル%以下程度であっても十分にその効果を発揮し得る。本発明の共重合体は、一般式(1)で表される構造単位を全重合単位100モル%あたり、好ましくは1モル%以上50モル%以下含有することができる。本発明の共重合体は、一般式(1)で表される構造単位を上記含有率で含むことにより、よりいっそう高い硬化性を示すことができる。

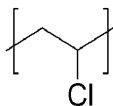
【0019】

20

本発明の共重合体は塩化ビニル系共重合体であるため、一般式(1)で表される構造単位とともに塩化ビニル由来の構造単位(下記構造単位)を含む。

【0020】

【化8】



【0021】

本発明の共重合体中の上記塩化ビニル由来の構造単位の含有率は特に限定されるものではないが、全重合単位を100モル%として50～99モル%程度が好適である。

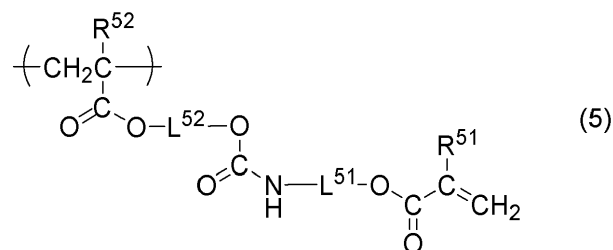
30

【0022】

本発明の共重合体は、下記一般式(5)で表される構造単位を含むこともできる。下記一般式(5)で表される構造単位を含むことは硬化性をよりいっそう高めるために有効である。また、下記一般式(5)で表される構造単位を含む共重合体は合成反応が容易であるため合成適性上も好ましい。

【0023】

【化9】



40

【0024】

以下、一般式(5)について説明する。

【0025】

一般式(5)中、 R^{51} および R^{52} は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。 R^{51} および R^{52} が水素原子、メチル基のいずれであっても高い硬化性を得ることができる

50

が、供給性の観点からは、 R^{51} 、 R^{52} はメチル基であることが好ましい。また、一般式(5)中、 L^{51} は前記式(2)、式(3)または一般式(4)で表される二価の連結基を表す。

【0026】

一般式(5)中、 L^{52} は二価の連結基を表す。 L^{52} で表される二価の連結基としては、炭素数1~25のアルキレン基またはアルキレンオキシ基が好ましく、炭素数1~20のアルキレン基またはアルキレンオキシ基がさらに好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、エチレンオキシ基、ジエチレンオキシ基、トリエチレンオキシ基が特に好ましい。これらの基は置換基を有していてもよい。その場合、上記炭素数は該置換基を含まない部分の炭素数をいう。

10

【0027】

前記 L^{52} に含まれ得る置換基としては、炭素数1~20のアルキル基が好ましく、なかでも、炭素数1~15のアルキル基が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がさらに好ましく、炭素数1~7のアルキル基が特に好ましい。前記置換基として具体的には、原料および合成適性等を考慮すると、メチル基、エチル基、分岐または直鎖のプロピル基、分岐または直鎖のブチル基、分岐または直鎖のペンチル基、分岐または直鎖のヘキシル基が最も好ましい。

【0028】

本発明の共重合体は、一般式(5)で表される構造単位を全重合単位100モル%あたり、例えば1モル%以上45モル%以下含有することができる。本発明の共重合体は、一般式(5)で表される構造単位を上記含有率で含むことにより、よりいっそう高い硬化性を示すことができる。

20

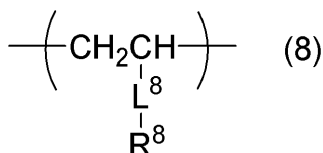
【0029】

本発明の共重合体は、環状エーテル構造を含有することもできる。環状エーテル構造を含有することは、共重合体合成時の安定性、種々の条件下での硬化性、を高めるうえで有効である。また、環状エーテル構造は、共重合体に極性基を導入するための官能基としても有効である。上記環状エーテル構造としては、オキシラン環、オキセタン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、クラウンエーテルが好ましく、オキシラン環、オキセタン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環がより好ましく、オキシラン環、オキセタン環、テトラヒドロフラン環が特に好ましい。上記環状エーテル構造は、例えば共重合体の側鎖部分に含まれる。その好ましい態様の一例としては、下記一般式(8)で表される構造単位に、環状エーテル構造を含むものを挙げることができる。

30

【0030】

【化10】



【0031】

一般式(8)中、 L^8 は二価の連結基を表し、例えば $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 等のオキシアルキレン基を表す。 R^8 は環状エーテル構造を表し、その詳細は上述の通りである。

40

【0032】

本発明の共重合体は、硬化性向上の観点から、1分子あたり1~100個の環状エーテル構造を含むことが好ましい。また、上記一般式(8)で表される構造単位の含有率としては、全重合単位100モル%あたり、例えば1モル%以上45モル%以下が好ましい。

【0033】

ところで、磁気記録媒体用結合剤には、磁性粉末、非磁性粉末等の分散性を高めるために極性基を導入することが広く行われている。したがって本発明の共重合体も、磁気記録媒体用結合剤としての適性の観点から、分散性向上のために極性基を有することが好まし

50

【化 1 1】



20

【 0 0 3 7 】

30

【化 1 2】



【 0 0 4 0 】

一般式 (6) 中、M は水素原子または陽イオンを表し、その詳細は一般式 (A) 中の M について前記した通りである。

【 0 0 4 1 】

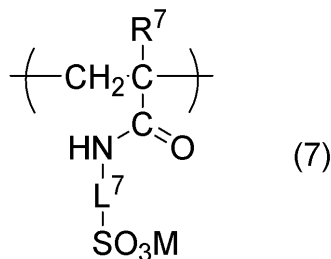
一般式 (6) 中、R⁶ は水素原子またはメチル基を表し、L⁶ は前記式 (2)、式 (3) または一般式 (4) で表される二価の連結基を表す。一般式 (6) 中の R⁶、L⁶ の詳細は、一般式 (1) 中の R¹、L¹ について述べた通りである。

【 0 0 4 2 】

本発明の共重合体は、例えば、下記一般式 (7) で表される構造単位中にスルホン酸 (塩) 基を含むことができる。

【 0 0 4 3 】

【 化 1 3 】



【 0 0 4 4 】

一般式 (7) 中、R⁷ は水素原子またはメチル基を表し、L⁷ は二価の連結基を表し、分岐してもよい炭素数 1 ~ 7 のアルキレン基を表すことが好ましい。該アルキレン基は、置換基を有することもできる。置換基の詳細は、L² に含まれ得る置換基について述べた通りである。

【 0 0 4 5 】

一般式 (7) 中、M は水素原子または陽イオンを表し、その詳細は一般式 (A) 中の M について前記した通りである。

【 0 0 4 6 】

但し、本発明の共重合体は、上記構造単位 (6) または (7) を有するものに限定されるものではなく、任意の位置にスルホン酸 (塩) 基、硫酸 (塩) 基等の極性基を含むことができる。なお、本発明の共重合体の極性基含有量については後述する。

【 0 0 4 7 】

次に、本発明の共重合体の合成方法について説明する。

【 0 0 4 8 】

本発明の共重合体は、一般式 (1) で表されるビニルモノマー由来の構造単位を含む塩化ビニル系共重合体であるため、少なくとも塩化ビニルモノマーおよび一般式 (1) で表される構造単位を導入するためのビニル系モノマーを共重合することによって合成されるものである。共重合反応においては、例えば、前記一般式 (5) ~ (8) で表される構造単位を導入するためのモノマー等の他のモノマーを共重合させることもできる。合成反応

の具体的態様としては、
(A - 1) 原料モノマーとして放射線硬化性官能基を有するモノマーを使用し、共重合反応を行う方法；

(A - 2) 塩化ビニル系共重合体の原料モノマーを放射線硬化性官能基含有化合物の存在下で共重合させる方法；

(A - 3) 塩化ビニル系共重合体の側鎖に高分子反応によって放射線硬化性官能基を導入する方法；

を挙げることができ、上記態様を必要に応じて組み合わせることにより、本発明の共重合体を得ることができる。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

上記いずれの態様についても、使用可能な原料モノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。

塩化ビニル、塩化ビニリデン、置換基を有していてもよい(メタ)アクリル酸、置換基を有していてもよいアルキル(メタ)アクリレート類、置換基を有していてもよいアリール(メタ)アクリレート類、置換基を有していてもよい(メタ)アクリルアミド類、(メタ)アクリロイルモルホリン類、ビニル基を有する芳香族炭化水素環類(各種スチレン類)、ビニル基を有するヘテロ芳香族環類(ビニルカルバゾール類)、無水マレイン酸、およびその誘導体、脂肪酸ビニルエステル類(各種アセトキシエチレン類)、各種ベンゾイルオキシエチレン類、置換基を有していてもよいアルキルアリルエーテル類、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)クロトンニトリル、エチレン、ブタジエン、イタコン酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルピロリドン類。なお、上記において(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸とメタクリル酸とを含む意味であり、他の「(メタ)」との語を含むものについても同様である。

【0050】

合成反応の容易性の点から好ましいモノマーとしては、以下のモノマーを挙げることができる。

塩化ビニル、塩化ビニリデン、置換基を有していてもよい(メタ)アクリル酸、置換基を有していてもよい炭素数1~25の(シクロ)アルキル(メタ)アクリレート、置換基を有していてもよい炭素数1~25のアリール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、置換基を有していてもよい炭素数1~25の2級または3級の(シクロ)アルキル(メタ)アクリルアミド、置換基を有していてもよい炭素数1~25の2級または3級のアリール(メタ)アクリルアミド、置換基を有していてもよい炭素数1~25の(メタ)アクリロイルモルホリン、ビニル基を有する置換または無置換の炭素数1~25の芳香族炭化水素環、ビニル基を有する置換または無置換の炭素数1~25のヘテロ芳香族環、無水マレイン酸、置換または無置換の炭素数1~25の部分エステル化マレイン酸、置換または無置換の炭素数1~25の部分アミド化マレイン酸、イタコン酸、置換基を有していてもよい炭素数1~25のイタコン酸(シクロ)アルキルエステル、置換基を有していてもよい炭素数1~25のイタコン酸アリールエステル、クロトン酸、置換基を有していてもよい炭素数1~25のクロトン酸(シクロ)アルキルエステル、置換基を有していてもよい炭素数1~25のクロトン酸アリールエステル、置換基を有していてもよい炭素数1~25のアセトキシエチレン類、置換基を有していてもよい炭素数1~25のベンゾイルオキシエチレン類、置換基を有していてもよいアルキルアリルエーテル類、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)クロトンニトリル、エチレン、ブタジエン、ビニルピロリドン。

【0051】

これらの中でも、より好ましいモノマーとしては、以下のモノマーが挙げられる。

塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリル酸、置換基を有していてもよい炭素数1~20の(シクロ)アルキル(メタ)アクリレート、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアリール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、置換基を有していてもよい炭素数1~20の2級または3級の(シクロ)アルキル(メタ)アクリルアミド、置換基を有していてもよい炭素数1~20の2級または3級のアリール(メタ)アクリルアミド、置換基を有していてもよい炭素数1~20の(メタ)アクリロイルモルホリン、ビニル基を有する置換または無置換の炭素数1~20の芳香族炭化水素環、ビニル基を有する置換または無置換の炭素数1~20のヘテロ芳香族環、無水マレイン酸、置換または無置換の炭素数1~20の部分エステル化マレイン酸、置換または無置換の炭素数1~20の部分アミド化マレイン酸、イタコン酸、置換基を有していてもよい炭素数1~20のイタコン酸(シクロ)アルキルエステル、置換基を有していてもよい炭素数1~20のイタコン酸アリールエステル、クロトン酸、置換基を有していてもよい炭素数1~20のクロトン酸(シクロ)アルキルエステル、置換基を有していてもよい炭素数1~20のクロトン酸アリールエステル、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアセトキシエチ

10

20

30

40

50

レン類、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のベンゾイルオキシエチレン類、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキルアリルエーテル類、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の(メタ)アクリロニトリル、(メタ)クロトンニトリル、エチレン、ブタジエン、ビニルピロリドン。

【0052】

上記の中でよりいっそう好ましいモノマーとしては、以下のモノマーが挙げられる。

(メタ)アクリル酸、置換基を有していてもよい、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、直鎖または分岐のプロピル(メタ)アクリレート、直鎖または分岐のブチル(メタ)アクリレート、直鎖または分岐のペンチル(メタ)アクリレート、ノルマルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ノルマルヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノルマルオクチル(メタ)アクリレート、ノルマルデシル(メタ)アクリレート、ノルマルドデシル(メタ)アクリレート、置換基を有していてもよいアダマンチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルナンメチル(メタ)アクリレート、ノルボルネンメチル(メタ)アクリレート；置換基を有していてもよいベンジル(メタ)アクリレート、ナフチルメチル(メタ)アクリレート、アントラセンメチル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート；置換基を有していてもよいフェニル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、置換基を有していてもよい(ジ)メチル(メタ)アクリルアミド、(ジ)エチル(メタ)アクリルアミド、直鎖または分岐の(ジ)プロピル(メタ)アクリルアミド、直鎖または分岐の(ジ)ブチル(メタ)アクリルアミド、直鎖または分岐の(ジ)ペンチル(メタ)アクリルアミド、(ジ)ノルマルヘキシル(メタ)アクリルアミド、(ジ)シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、(ジ-)2-エチルヘキシル(メタ)アクリルアミド；置換基を有していてもよいアダマンチル(メタ)アクリルアミド、ノルアダマンチル(メタ)アクリルアミド；置換基を有していてもよいベンジル(メタ)アクリルアミド、ナフチルエチル(メタ)アクリルアミド、フェニルエチル(メタ)アクリルアミド；置換基を有していてもよい(ジ)フェニル(メタ)アクリルアミド、ナフチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ピペリジルアクリルアミド、ピロリジルアクリルアミド、(-メチル-)スチレン、スチレンスルホン酸(塩)、クロロメチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、無水マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、置換基を有していてもよい、メチルクロトネート、エチル(クロトネート、直鎖または分岐のプロピルクロトネート、直鎖または分岐のブチルクロトネート、直鎖または分岐のペンチルクロトネート、ノルマルヘキシルクロトネート、シクロヘキシルクロトネート、ノルマルヘプチルクロトネート、2-エチルヘキシルクロトネート、ノルマルオクチルクロトネート、ノルマルデシルクロトネート、ノルマルドデシルクロトネート；置換基を有していてもよいアダマンチルクロトネート、イソボルニルクロトネート、ノルボルナンメチルクロトネート、ノルボルネンメチルクロトネート；置換基を有していてもよいベンジルクロトネート、ナフチルメチルクロトネート、アントラセンメチルクロトネート、フェニルエチルクロトネート；置換基を有していてもよいフェニルクロトネート、ナフチルクロトネート、置換基を有していてもよいアセトキシエチレン、置換基を有していてもよいベンゾイルオキシエチレン、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、3-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、置換基を有していてもよいビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、(メタ)アクリロニトリル、エチレン、ブタジエン、(メタ)クロトンニトリル。

【0053】

また、溶剤溶解性、塗布適性等の磁気記録媒体用途への適性の点からは、以下のモノマーを用いることが好ましい。

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ノルマルプロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ノルマルブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、ノルマル

10

20

30

40

50

ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、3-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、p-ビニルフェノール、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ホスホエチル(メタ)アクリレート、スルホエチル(メタ)アクリレート、p-スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびこれらのNa塩、K塩などの金属塩、アンモニウム塩、またはピリジン塩。

10

【0054】

また、使用可能な共重合モノマーとしては、上記モノマーに放射線硬化性官能基を導入したものを挙げることもできる。放射線硬化性官能基の詳細は、先に説明した通りである。

【0055】

前記共重合モノマーとしては、その他親水性を有するモノマーも好適に用いることができ、燐酸、燐酸エステル、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸、硫酸基、カルボン酸基およびその塩(例えば金属塩)、モルホリノエチル基等を含んだモノマー等も使用可能である。

【0056】

20

以上説明したモノマーが有し得る置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、フリル基、フルフリル基、オキセタン環、オキシラン環、フラン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロフルフリル基、アルキルチオ基、トリメチルシリル基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、チエニル基、モルホリノ基、モルホリノカルボニル基、 $-OSO_3H$ 基、 $-SO_3H$ 基、燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸の部分構造をもつもの、等が挙げられる。

【0057】

30

前記置換基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアラルキル基、炭素数1~20のアリール基、炭素数1~20のアリーロキシ基、炭素数1~20のアシルオキシ基、炭素数1~20のアシル基、炭素数1~20のアルコキシカルボニル基、炭素数1~20のアリーロキシカルボニル基、炭素数1~20のアリールカルボニル基、アミノ基、炭素数1~20のジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルキルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、フリル基、フルフリル基、オキセタン環、オキシラン環、フラン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロフルフリル基、アルキルチオ基、トリメチルシリル基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、チエニル基、モルホリノ基、モルホリノカルボニル基、 $-OSO_3H$ 基、 $-SO_3H$ 基、燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸の部分構造をもつもの、ハロゲン原子、等が好ましい。

40

【0058】

これらの中でも前記置換基としては、炭素数1~15のアルキル基、炭素数1~15のアルコキシ基、炭素数1~15のアラルキル基、炭素数1~15のアリール基、炭素数1~15のアリーロキシ基、炭素数1~15のアシルオキシ基、炭素数1~15のアシル基、炭素数1~15のアルコキシカルボニル基、炭素数1~15のアリーロキシカルボニル基、炭素数1~15のアリールカルボニル基、アミノ基、炭素数1~15のジアルキルアミノ基、炭素数1~15のアルキルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、フリル基、フルフリル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロフルフリル基、アルキルチオ基、トリメチルシリル基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、

50

チエニル基、モルホリノ基、モルホリノカルボニル基、 $-OSO_3H$ 基、 $-SO_3H$ 基、燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸の部分構造をもつもの、ハロゲン原子、等がより好ましい。

【0059】

さらに、前記置換基としては、メチル基、エチル基、直鎖または分岐のプロピル基、直鎖または分岐のブチル基、直鎖または分岐のペンチル基、ノルマルヘキシル基、シクロヘキシル基、ノルマルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ノルマルオクチル基、ノルマルデシル基、ノルマルドデシル基、メチルオキシ基、エチルオキシ基、直鎖または分岐のプロピルオキシ基、直鎖または分岐のブチルオキシ基、直鎖または分岐のペンチルオキシ基、ノルマルヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ノルマルヘプチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノルマルオクチルオキシ基、ノルマルデシルオキシ基、ノルマルドデシルオキシ基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、フェニル基、ナフチル基、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、直鎖または分岐のプロピルカルボニルオキシ基、直鎖または分岐のブチルカルボニルオキシ基、直鎖または分岐のペンチルカルボニルオキシ基、ノルマルヘキシルカルボニルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、ノルマルヘプチルカルボニルオキシ基、2-エチルヘキシルカルボニルオキシ基、ノルマルオクチルカルボニルオキシ基、ノルマルデシルカルボニルオキシ基、ノルマルドデシルカルボニルオキシ基、メチルカルボニル基（アセチル基）、エチルカルボニル基、直鎖または分岐のプロピルカルボニル基、直鎖または分岐のブチルカルボニル基、直鎖または分岐のペンチルカルボニル基、ノルマルヘキシルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、ノルマルヘプチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ノルマルオクチルカルボニル基、ノルマルデシルカルボニル基、ノルマルドデシルカルボニル基、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、直鎖または分岐のプロピルオキシカルボニル基、直鎖または分岐のブチルオキシカルボニル基、直鎖または分岐のペンチルオキシカルボニル基、ノルマルヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ノルマルヘプチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、ノルマルオクチルオキシカルボニル基、ノルマルデシルオキシカルボニル基、ノルマルドデシルオキシカルボニル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基；（ジ）メチルアミノ基、（ジ）エチルアミノ基、直鎖または分岐の（ジ）プロピルアミノ基、直鎖または分岐の（ジ）ブチルアミノ基、直鎖または分岐の（ジ）ペンチルアミノ基、（ジ）ノルマルヘキシルアミノ基、（ジ）シクロヘキシルアミノ基、（ジ）ノルマルヘプチルアミノ基、（ジ）2-エチルヘキシルアミノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、フリル基、フルフリル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロフルフリル基、アルキルチオ基、トリメチルシリル基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、チエニル基、モルホリノ基、モルホリノカルボニル基、 $-OSO_3H$ 基、 $-SO_3H$ 基、燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸の部分構造をもつもの、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、等が特に好ましい。また、これらの置換基はさらに前記の置換基で置換されていてもよい。

【0060】

原料モノマーの種類および数は、少なくとも塩化ビニルおよび一般式（1）で表される構造単位を導入するためのビニル系モノマーの2種が使用される点以外、特に限定されるものではない。上記2種のモノマー以外に、例えば1～12種のモノマーを併用することができ、1～10種を併用することが好ましく、1～8種を併用することがより好ましい。原料モノマーの混合割合は、所望の共重合体組成に応じて決定すればよいが、原料モノマー中の塩化ビニルモノマーの含有量が60質量%以上95質量%以下であれば良好な力学強度が得られると共に、溶剤溶解性が良好で、溶液粘度が好適であるため良好な分散性が得られるので好ましい。

【0061】

上記（A-2）、（A-3）の態様において放射線硬化性官能基の導入に使用する放射

線硬化性官能基含有化合物としては、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-(2-イソシアナトエチルオキシ)エチルメタクリレート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等の炭素-炭素二重結合基を含有する化合物を挙げることができる。

【0062】

本発明の共重合体の合成方法としては、合成の簡便さ、コスト、原料入手性を考慮すると、高分子反応を用いて放射線硬化性官能基を導入する態様(A-3)が好ましい。この態様において使用される塩化ビニル系共重合体としては特に制限されないが、分子内に水酸基、1級または2級アミンのような活性水素基を持つ塩化ビニル系共重合体であれば、放射線硬化性官能基を含有するイソシアネート化合物と反応させることにより側鎖に放射線硬化性官能基を容易に導入できるため好ましい。そのような塩化ビニル系共重合体は、例えば上記共重合可能なモノマーを用いて公知の方法で合成可能である。

【0063】

また、本発明の共重合体は、前述のように、スルホン酸(塩)基等の極性基を含むこともできる。極性基は一種のみ含まれていてもよく二種類以上含まれていてもよい。複数種の極性基を含むことにより、極性基を一種のみ含む場合に比べて、磁気記録媒体分野で利用されるシクロヘキサン等の溶媒に対する溶解性が向上することがあるので好ましい場合がある。上記極性基は、公知の方法による共重合または付加反応により本発明の共重合体に導入することができる。また、スルホン酸(塩)基含有塩化ビニル系共重合体は、公知の方法により塩交換を行い他のスルホン酸塩基含有塩化ビニル系共重合体とすることもでき、または公知の方法により塩を除去しスルホン酸含有塩化ビニル系共重合体とすることもできる。

【0064】

本発明の共重合体を得るための合成反応および放射線硬化性官能基または極性基導入反応は、原料化合物を溶剤(反応溶媒)に溶解し、必要に応じて加熱、加圧、窒素置換等を行うことによって進行させることができる。上記反応のための反応温度、反応時間等の反応条件としては、一般的な反応条件を採用することができる。

【0065】

上記反応に使用可能な反応触媒としては、公知の反応触媒を使用することができ、例えばアミン触媒や有機スズ触媒、有機ビスマス触媒を例示できる。アミン触媒としては、ジエチレントリアミン、N-メチルモルホリン、及び、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン为例示でき、有機スズ触媒としては、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、ジブチルスズジデカネート、ジオクチルスズジデカネートを例示できる。有機ビスマス触媒としてはビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)を例示できる。本発明において触媒としては、有機スズ触媒または有機ビスマス触媒を使用することが好ましい。

触媒の添加量は、反応に使用する原料化合物の全質量に対して例えば0.00001~5質量部、好ましくは0.0001~1質量部、さらに好ましくは0.00001~0.1質量部である。

【0066】

反応溶媒としては、上記反応に通常使用される公知の溶剤から選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、シクロヘキサンが挙げられる。

【0067】

合成反応後、必要に応じて公知の方法で精製等を行うことにより、本発明の共重合体を得ることができる。目的の共重合体を得られたことは、NMR等の公知の同定方法により確認することができる。または、合成反応を磁気記録媒体形成用塗布液に広く使用されているメチルエチルケトン、シクロヘキサンノンまたはこれらの混合溶媒を反応溶媒として使用することにより、合成後の反応液をそのまま、または任意に添加剤を添加することにより磁気記録媒体形成用塗布液として使用することができる。

【0068】

次に、本発明の共重合体の各種物性について説明する。

【0069】

(a) 平均分子量、分子量分布

本発明の共重合体は、質量平均分子量が1万以上50万以下（本発明において、「1万以上50万以下」を、「1万～50万」とも記載することとする。以下、同様。）であることが好ましく、1万～40万であることがより好ましく、1万～30万であることがさらに好ましい。質量平均分子量が1万以上であれば、本発明の共重合体を結合剤として形成された塗布層の保存性が良好であり好ましい。また、質量平均分子量が50万以下であれば、良好な分散性が得られるので好ましい。

【0070】

本発明の共重合体の分子量分布（質量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n ）は1.00～5.50であることが好ましい。より好ましくは1.01～5.40である。分子量分布が5.50以下であれば、組成分布が少なく、良好な分散性が得られるので好ましい。なお塩化ビニル系共重合体に放射線硬化性官能基および/または極性基を導入する反応の前後で、質量平均分子量および分子量分布（ M_w / M_n ）は、通常ほとんど変化しないか変化は大きくない。

【0071】

(b) ガラス転移温度

本発明の共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、10～180であることが好ましく、10～170であることがより好ましい。ガラス転移温度が10以上であれば、放射線硬化により高強度の塗膜を形成することができ、耐久性、保存性に優れた塗膜を得ることができるため好ましい。また、本発明の共重合体を磁気記録媒体用結合剤として使用する際、そのガラス転移温度が180以下であれば、放射線硬化後にカレンダー処理をする場合でもカレンダー成形性が良好であり、電磁変換特性が良好な磁気記録媒体が得られるため好ましい。本発明の共重合体を放射線硬化することにより形成される塗膜のガラス転移温度（ T_g ）は、30～200であることが好ましく、40～160であることがより好ましい。ガラス転移温度が30以上であれば、良好な塗膜強度が得られ、耐久性、保存性が向上するので好ましい。また、磁気記録媒体において塗膜のガラス転移温度が200以下であれば、カレンダー成形性が良好であり、電磁変換特性が良好であるので好ましい。

【0072】

(c) 極性基含有量

前記放射線硬化性塩化ビニル系共重合体は、前述のように極性基を含有することが好ましい。

前記放射線硬化性塩化ビニル系共重合体中の極性基の含有量は、1.0mmol/kg～3500mmol/kgであることが好ましく、1.0mmol/kg～3000mmol/kgであることがより好ましく、1.0mmol/kg～2500mmol/kgであることが更に好ましい。

極性基の含有量が1.0mmol/kg以上であれば、強磁性粉末、非磁性粉末等の粉末への十分な吸着力を得ることができ、分散性が良好であるので好ましい。また、3500mmol/kg以下であれば、溶剤への良好な溶解性が得られるので好ましい。前述のように極性基としては、一般式(A)で表されるスルホン酸(塩)基および硫酸(塩)基が好ましい。スルホン酸(塩)基および硫酸(塩)基からなる群から選ばれる極性基の含

10

20

30

40

50

有量は、分散性と溶剤溶解性を両立する観点から 10 mmol/kg 以上 2000 mmol/kg 以下であることが好ましい。

【0073】

(d) 水酸基含有量

本発明の共重合体には、水酸基（OH基）が含まれていてもよい。含まれるOH基の個数は1分子あたり1～100000個が好ましく、1～10000個がより好ましい。OH基の個数が上記範囲内であれば、溶剤への溶解性が向上するので分散性が良好となる。

【0074】

(e) 放射線硬化性官能基含有量

本発明の共重合体は、一般式(1)で表される構造単位中に放射線硬化性官能基である（メタ）アクリロイルオキシ基を含有するものであり、その他にも各種放射線硬化性官能基を含有することもできる。それら放射線硬化性官能基の詳細は、先に説明した通りである。本発明の共重合体中の放射線硬化性官能基の含有量は、 1.0 mmol/kg ～ 4000 mmol/kg であることが好ましく、 1.0 mmol/kg ～ 3000 mmol/kg であることがより好ましく、 1.0 mmol/kg ～ 2000 mmol/kg であることがさらに好ましい。放射線硬化性官能基の含有量が 1.0 mmol/kg 以上であれば、放射線硬化により高い強度を有する塗膜を形成できるので好ましい。また、放射線硬化性官能基の含有量が 4000 mmol/kg 以下であれば、放射線硬化後にカレンダー処理をする場合でもカレンダー成形性が良好であり、本発明の共重合体を磁気記録媒体用結合剤として使用することにより電磁変換特性が良好な磁気記録媒体が得られるので好ましい。

10

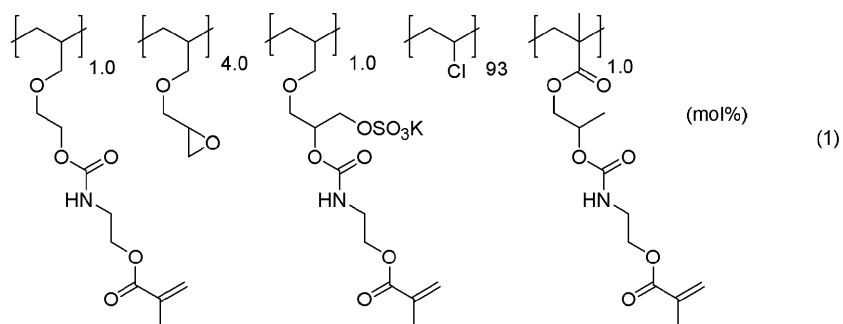
20

【0075】

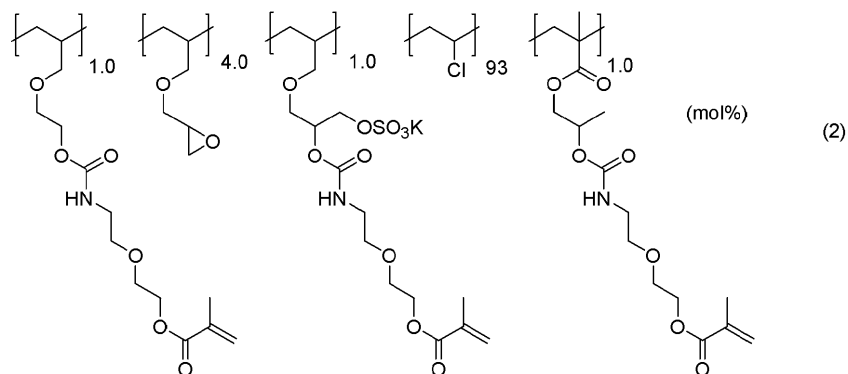
以下に、本発明の共重合体の具体例を示す。但し、本発明は下記具体例に限定されるものではない。以下において、各構造単位の右側に付した数値は、共重合体中の全重合単位に対する各構造単位のモル比率を表す。

【0076】

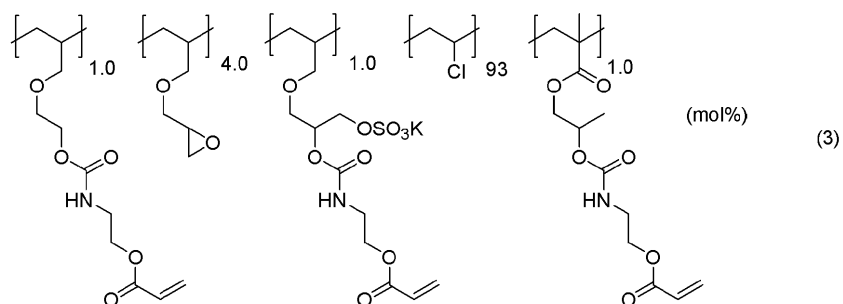
【化 1 4】



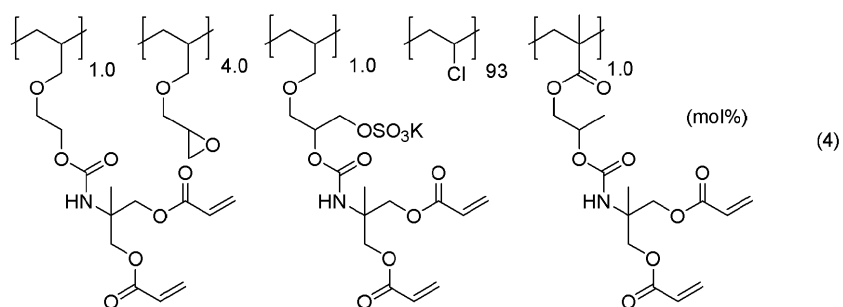
10



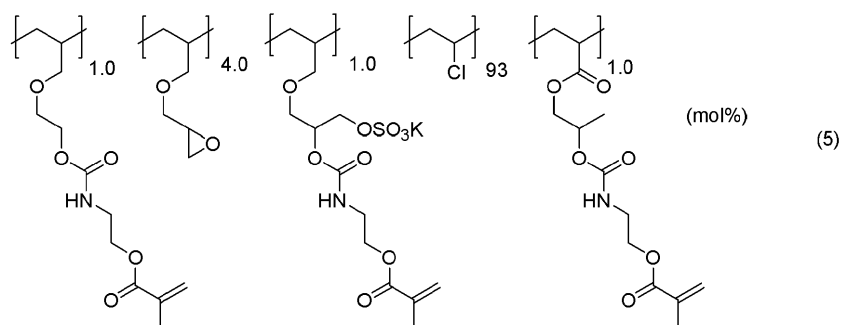
20



30

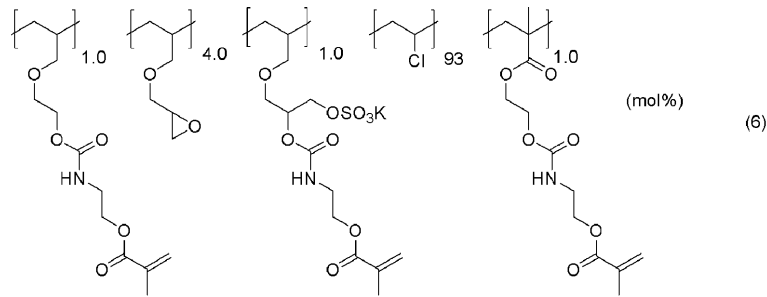


40

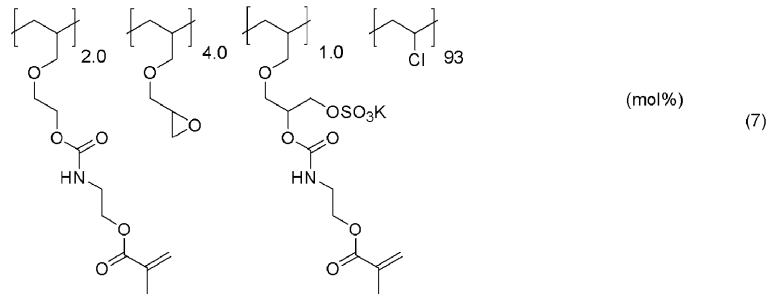


【 0 0 7 7 】

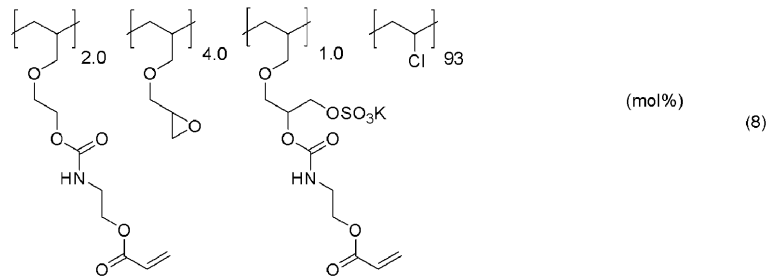
【化 1 5】



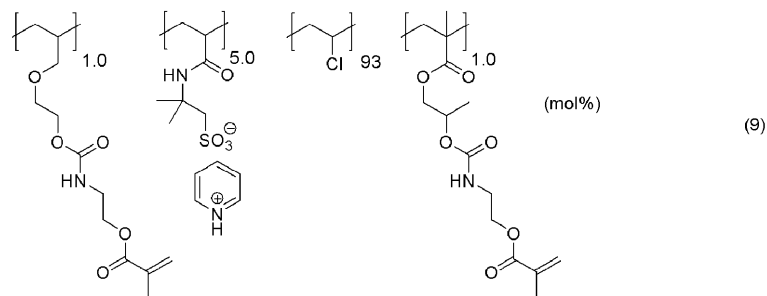
10



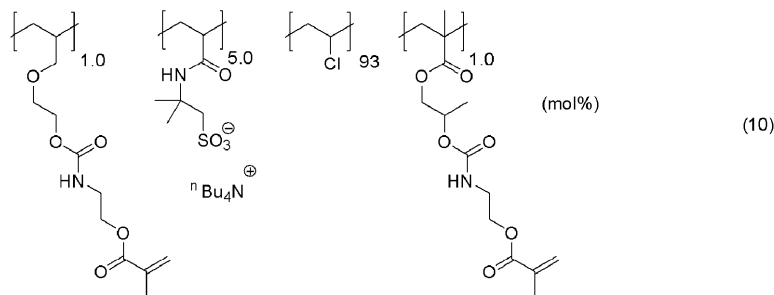
20



30



40



【 0 0 7 8 】

〔磁気記録媒体用結合剤〕

更に本発明は、本発明の共重合体であることを特徴とする磁気記録媒体用結合剤に関する。本発明の共重合体は、先に説明したように一般式(1)で表される構造単位を有することにより放射線照射時に高い硬化性を発揮することができる。したがって、かかる共重

50

合体である本発明の結合剤は放射線照射により強靱な塗膜を形成することができるため、優れた走行耐久性を有する磁気記録媒体を形成することができ、また非磁性層用結合剤として使用することにより高い電磁変換特性と保存性とを兼ね備えた磁気記録媒体を実現することができる。本発明の結合剤の詳細は、先に本発明の共重合体について述べた通りである。

【 0 0 7 9 】

[放射線硬化性組成物]

本発明の放射線硬化性組成物は、本発明の共重合体を含むものであり、任意に公知の溶剤、重合開始剤、添加剤、他のポリマー等を含むことができる。溶剤としては、先に反応溶媒として例示したものを挙げることができ、磁気記録媒体形成用塗布液に広く使用されているメチルエチルケトン、シクロヘキサンノンまたはこれらの混合溶媒が好適である。なお、硬化反応のために電子線を使用する場合は、重合開始剤が不要である。

【 0 0 8 0 】

また、本発明の放射線硬化性組成物は、全成分を 1 液として含有する 1 液型でもよく、使用時に 1 液と 2 液とが順次混合される 2 液型、または 3 液型以上の多液型であってもよい。本発明の放射線硬化性組成物は、高い硬化性を有する本発明の共重合体を含むため、放射線を照射することにより高強度な硬化物を形成することができる。したがって本発明の放射線硬化性組成物は、高強度な硬化物を形成することが求められる各種用途に好適である。具体的には、本発明の放射線硬化性組成物は、磁気記録媒体の磁性層、非磁性層等の各層を形成するための塗布液（磁気記録媒体形成用塗布液）として、またはその調製のために使用することが好ましい。

【 0 0 8 1 】

本発明の放射線硬化性組成物は、高い硬化性を有する本発明の共重合体を含むため放射線を照射することにより高強度の硬化物を形成することができるが、得られる硬化物に適度な柔軟性を付与するためにはポリウレタン樹脂を含むことが好ましい。また、放射線照射により硬化反応を完結させるためには、併用するポリウレタン樹脂も放射線硬化性官能基を有するポリウレタン樹脂（放射線硬化性ポリウレタン樹脂）であることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

併用する放射線硬化性ポリウレタン樹脂としては、特開 2 0 0 9 - 9 6 7 9 8 号公報段落 [0 0 1 5] ~ [0 0 4 5] に詳述されているスルホン酸（塩）基含有ポリオール化合物を原料とするポリウレタン樹脂を一例として挙げることができる。

スルホン酸（塩）基含有ポリオール化合物を合成原料として得られたポリウレタン樹脂は、強磁性粉末、非磁性粉末等の粉末に対する吸着性が高いため分散性向上に寄与することができる。しかし、通常のポリウレタン合成反応は有機溶媒中で行われるのに対し、スルホン酸（塩）基含有ポリオール化合物は一般的に有機溶媒に対する溶解性が低いため反応性に乏しく所望量のスルホン酸（塩）基が導入されたポリウレタン樹脂を得ることが困難である点が課題であった。これに対し特開 2 0 0 9 - 9 6 7 9 8 号公報に記載のスルホン酸（塩）基含有ポリオール化合物は、有機溶媒に対して高い溶解性を示すため、所望量のスルホン酸（塩）基が導入されたポリウレタン樹脂を容易に得ることができる点で有利である。また、該ポリウレタン樹脂は、本発明の共重合体と併用することにより高強度かつ柔軟な塗膜を形成することができる点でも有効である。

上記スルホン酸（塩）基を合成原料とするポリウレタン樹脂の詳細については、特開 2 0 0 9 - 9 6 7 9 8 号公報段落 [0 0 4 6] ~ [0 0 7 9] を参照でき、その合成方法については同公報の実施例も参照できる。

その他、併用する放射線硬化性ポリウレタン樹脂としては、特許第 2 6 1 0 4 6 8 号公報や特公平 3 - 1 7 2 7 号公報等に記載の放射線硬化性ポリウレタン樹脂を挙げることができる。

【 0 0 8 3 】

本発明の放射線硬化性組成物において、放射線硬化性樹脂成分のすべてを本発明の共重合体が占めることももちろん可能であるが、他の放射線硬化性樹脂を併用する場合には、

高強度な硬化物を形成する観点から、放射線硬化性樹脂成分の 10 質量%以上を本発明の共重合体が占めることが好ましく、20 質量%以上を占めることがより好ましい。

【0084】

ところで、塗布型磁気記録媒体を量産する際には、塗布液を例えば半年以上もの長期にわたり保存することが行われるが、塩化ビニル系の結合剤は一般に安定性が低く、特に放射線硬化性塩化ビニル系樹脂を使用すると塗布液の安定性が著しく低下する現象が見られることがある。これは、保存中に放射線硬化性官能基が反応することにより分子量が変化することが原因と考えられる。

一方、放射線硬化性樹脂の合成反応は、通常、放射線硬化性官能基を保護するための重合禁止剤の存在下で行われる。そこで長期保存中に放射線硬化性官能基が反応することを抑制するため、上記重合禁止剤を増量することが考えられるが、単に重合禁止剤を増量するのみでは、放射線照射時の硬化性の低下を引き起こし強靱な塗膜を得ることが困難となるおそれがある。

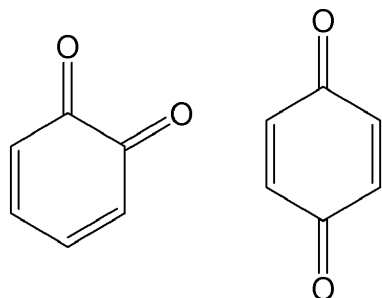
これに対し本願発明者の検討により、本発明の共重合体はベンゾキノン化合物の存在下で保存することにより、硬化性を損なうことなく、長期間保存安定性を良好に維持することができることが明らかとなった。したがって本発明の放射線硬化性組成物は、ベンゾキノン化合物を含むことが好ましい。

【0085】

ベンゾキノン化合物とは、ベンゾキノン骨格を含む化合物であり、含まれるベンゾキノン骨格は、以下に示す o - ベンゾキノン骨格であっても p - ベンゾキノン骨格であってもよい。

【0086】

【化16】



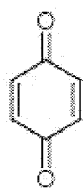
o-ベンゾキノン p-ベンゾキノン

【0087】

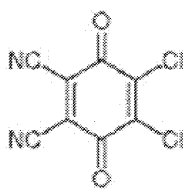
ベンゾキノン化合物としては、入手性の観点から、p - ベンゾキノン骨格を有する化合物が好ましい。ベンゾキノン化合物に含まれるベンゾキノン骨格は、無置換であっても置換基を有していてもよい。置換基としては、(置換基を有していてもよい)アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、シアノ基、ニトロ基、等の下記例示化合物に含まれる置換基等が挙げられる。また、ベンゾキノン化合物としてはベンゾキノン骨格を1つ有するものを使用してもよく2つ以上有するものを使用してもよい。好ましいベンゾキノン化合物としては、下記例示化合物を挙げることができる。

【0088】

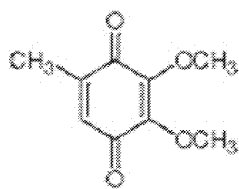
【化 17】



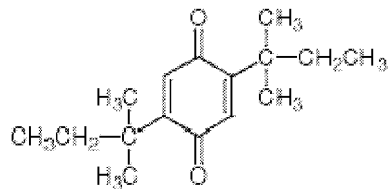
(1)



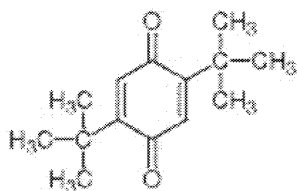
(2)



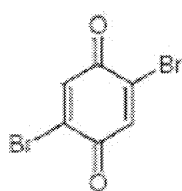
(3)



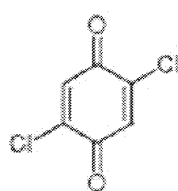
(4)



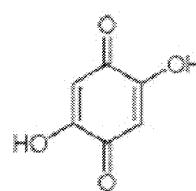
(5)



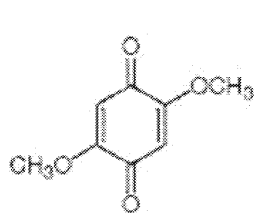
(6)



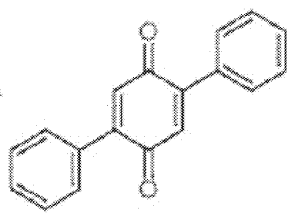
(7)



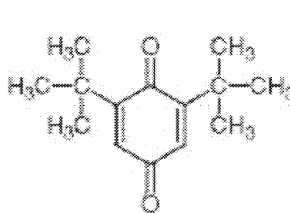
(8)



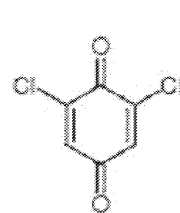
(9)



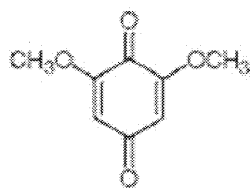
(10)



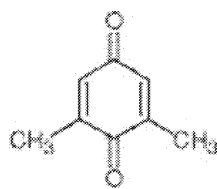
(11)



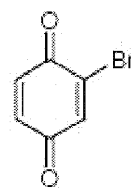
(12)



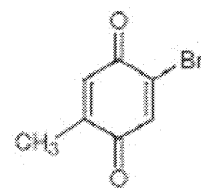
(13)



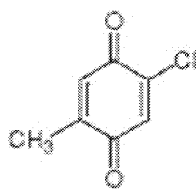
(14)



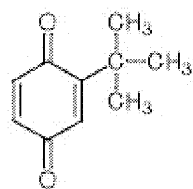
(15)



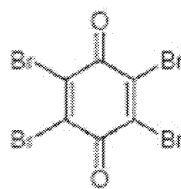
(16)



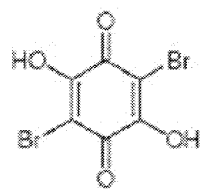
(17)



(18)



(19)



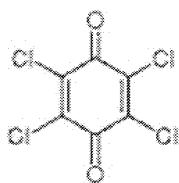
(20)

10

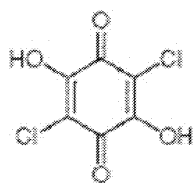
20

30

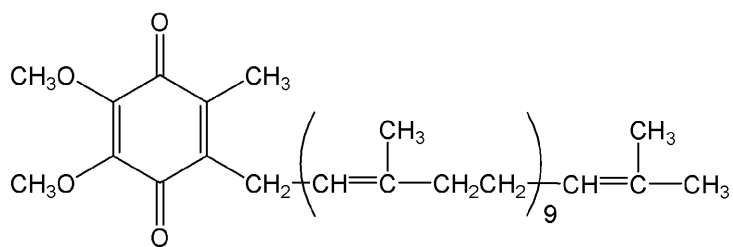
40



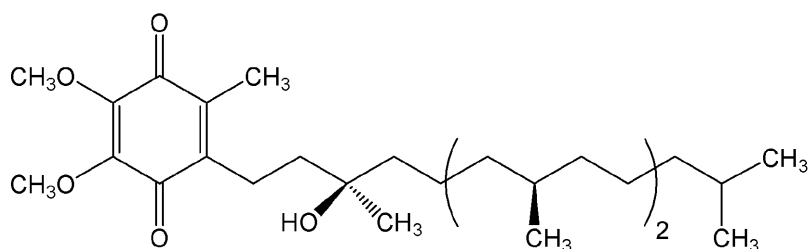
(21)



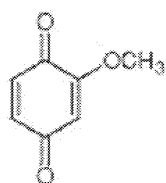
(22)



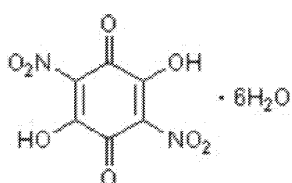
(23)



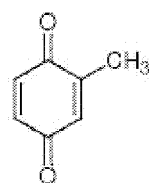
(24)



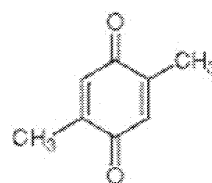
(25)



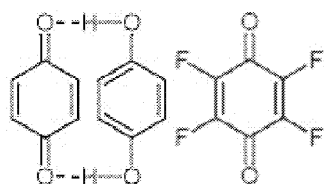
(26)



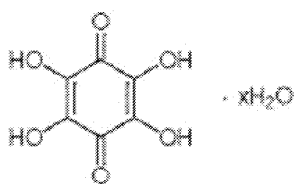
(27)



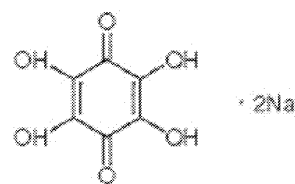
(28)



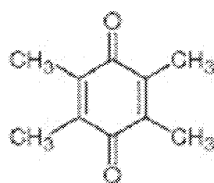
(29)



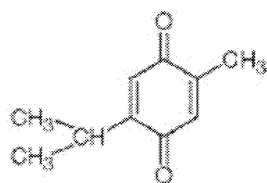
(30)



(31)



(32)



(33)

【 0 0 8 9 】

上記例示化合物の中では、例示化合物(1)～(22)、(25)～(33)が好ましく、(1)～(22)、(25)～(28)、(30)、(32)、(33)がより好ましく、(1)～(22)、(25)～(28)、(30)、(32)の化合物が特に好ま

10

20

30

40

50

しい。

【 0 0 9 0 】

本発明の放射線硬化性組成物は、ベンゾキノン化合物を１種含むこともでき２種以上を組み合わせることもできる。本発明の放射線硬化性組成物におけるベンゾキノン化合物の含有量（複数種のベンゾキノン化合物を使用する場合にはそれらの合計量）は、長期保存安定性と硬化性を両立する観点から、本発明の共重合体（固形分）に対し、１ppm以上５００００ppm以下が好ましく、１ppm以上４００００ppm以下がより好ましく、１００ppm以下が更に好ましい。

【 0 0 9 1 】

本発明の放射線硬化性組成物は、フェノール化合物、ピペリジン - １ - オキシル化合物、ニトロ化合物およびフェノチアジン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むこともできる。これら化合物の１種または２種以上を、好ましくは前述のベンゾキノン化合物と併用することにより、本発明の放射線硬化性組成物の長期保存安定性を、その硬化性を損なうことなく良好に維持することができる。

以下に、上記任意成分として使用可能な化合物について説明する。

【 0 0 9 2 】

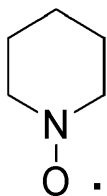
フェノール化合物としては、ヒドロキシフェニル基を有する化合物であれば特に限定されるものではない。ヒドロキシフェニル基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基等が挙げられる。また、前記フェノール化合物は、置換または無置換のヒドロキシベンゼン骨格を複数個有する（ポリフェノール系化合物）であることもできる。ポリフェノール系化合物としては、特に限定されないが、入手性、効果の観点からビスフェノール A、商品名イルガキュア 1010（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社（Ciba Specialty Chemicals Corporation）製）等が好ましい。併用するフェノール化合物の好ましい例としては、p - メトキシフェノール、ハイドロキノン、ポリフェノール系化合物、2,6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール等が挙げられる。フェノール化合物は一種単独で使用してもよく、二種以上のフェノール化合物を併用してもよい。

【 0 0 9 3 】

本発明においてピペリジン - １ - オキシル化合物とは、以下のピペリジン - １ - オキシル骨格を有する化合物を意味する。

【 0 0 9 4 】

【 化 1 8 】

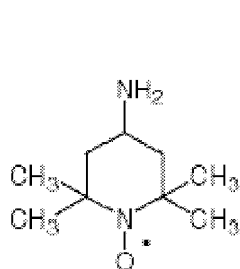


【 0 0 9 5 】

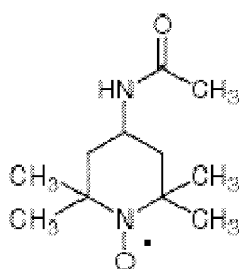
ピペリジン - １ - オキシル化合物としては、置換基を有するピペリジン - １ - オキシル骨格を含むものでもよく、無置換のピペリジン - １ - オキシル化合物でもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基、シアノ基、水酸基、イソチオシアネート基、置換基を有していてもよいアルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルオキシ基、ピペリジン環炭素を含むカルボニル基等の下記例示化合物に含まれる置換基等が挙げられる。また、ピペリジン - １ - オキシル化合物としてはピペリジン - １ - オキシル骨格を１つ有するものを使用してもよく２つ以上有するものと使用してもよい。好ましいピペリジン - １ - オキシル化合物としては、以下の例示化合物（1-a）～（1-l）を挙げることができる。中でも例示化合物（1-f）、（1-j）、（1-l）、（1-b）、（1-k）が好ましく、（1-f）、（1-j）、（1-l）、（1-b）がより好ましく、（1-f）、（1-j）、（1-l）が更に好ましい。

【 0 0 9 6 】

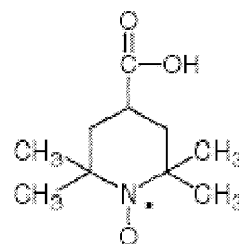
【 化 1 9 】



(1-a)

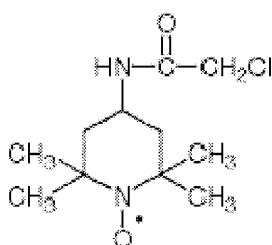


(1-b)

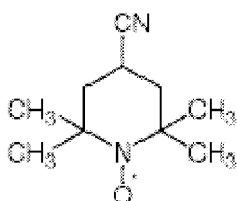


(1-c)

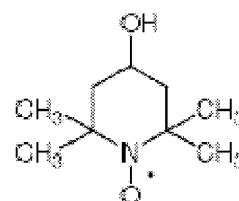
10



(1-d)

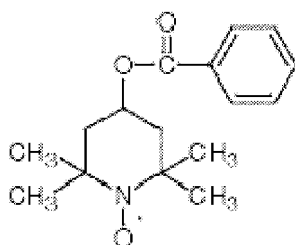


(1-e)

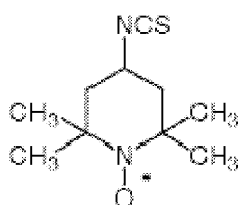


(1-f)

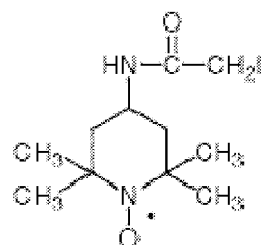
20



(1-g)

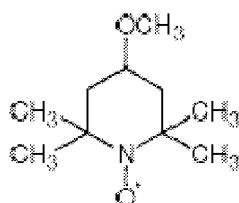


(1-h)

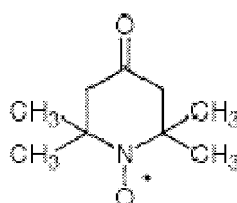


(1-i)

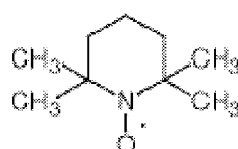
30



(1-j)



(1-k)



(1-l)

【 0 0 9 7 】

ニトロ化合物としては、 $R - NO_2$ で表されるニトロ基を有する化合物であれば特に限定されるものではない。上記においてR部は、例えばアリール基（好ましくは炭素数6～10のアリール基、例えばフェニル基）、アルキル基（好ましくは、炭素数1～12のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、直鎖または分岐のブチル基、直鎖または分岐のアミル基、直鎖または分岐のヘキシル基、直鎖または分岐のヘプチル基、直鎖または分岐のオクチル基、直鎖または分岐のノニル基、直鎖または分岐のデシル基、直鎖または分岐のウンデシル基、直鎖または分岐のドデシル基であり、ヘテロ原子を含んでいてもよい）である。ニトロ化合物としては、入手性の観点から、ニトロベンゼン、ニトロメタン等が好ましい。

40

【 0 0 9 8 】

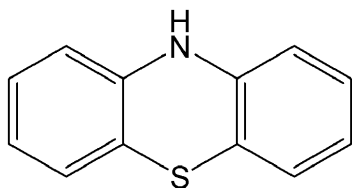
フェノチアジン化合物とは、以下に示すフェノチアジン骨格を有する化合物を意味する

50

。

【 0 0 9 9 】

【 化 2 0 】



【 0 1 0 0 】

10

フェノチアジン化合物に含まれるフェノチアジン骨格は、無置換であっても置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基、アリールカルボニル基、トリハロメチル基等の下記例示化合物に含まれる置換基が挙げられる。

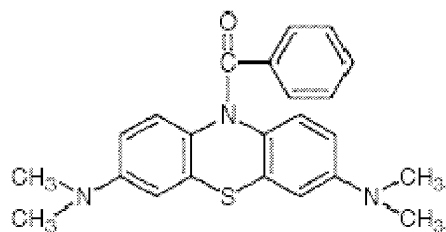
【 0 1 0 1 】

フェノチアジン化合物としてはフェノチアジン骨格を1つ有するものを使用してもよく2つ以上有するものを使用してもよい。好ましいフェノチアジン化合物としては、下記例示化合物(4-a)～(4-g)を挙げることができる。なかでも例示化合物(4-b)、(4-c)、(4-d)、(4-e)、(4-f)、(4-g)が好ましく、(4-b)、(4-c)、(4-d)、(4-e)、(4-f)がより好ましく、(4-c)、(4-d)、(4-e)、(4-f)がさらに好ましい。

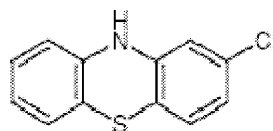
20

【 0 1 0 2 】

【化 2 1】

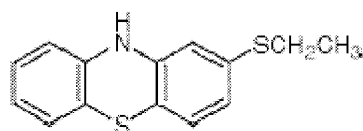


(4-a)

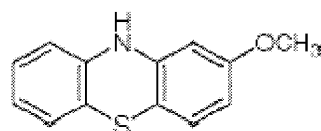


(4-b)

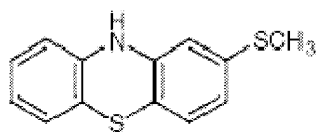
10



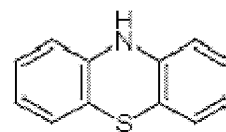
(4-c)



(4-d)

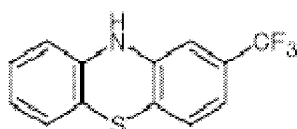


(4-e)



(4-f)

20



(4-g)

30

【0103】

本発明の放射線硬化性組成物における、フェノール化合物、ピペリジン - 1 - オキシル化合物、ニトロ化合物およびフェノチアジン化合物の含有量（複数種の化合物を使用する場合にはそれらの合計量）は、長期保存安定性と硬化性を両立する観点から、本発明の共重合体（固形分）に対し 1 ppm 以上 50000 ppm 以下が好ましく、1 ppm 以上 40000 ppm 以下がより好ましく、1 ppm 以上 30000 ppm 以下が更に好ましい。

また、本発明の放射線硬化性組成物における固形分濃度は特に限定されるものではないが、10質量%以上であることが好ましく固形分100%であってもよい。保存安定性と取り扱いの容易性の点から固形分濃度は10～80質量%程度がより好ましく、20～60質量%程度が更に好ましい。

40

【0104】

ベンゾキノン化合物等の上記化合物は、本発明の共重合体を含む組成物に添加することができ、または本発明の共重合体の原料化合物を含む組成物に同時または逐次添加してもよい。放射線硬化性塩化ビニル系共重合体の合成反応、塩化ビニル系共重合体へ放射線硬化性官能基を導入する反応等の放射線硬化性官能基含有成分が存在する反応系においてベンゾキノン化合物等の上記化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物が存在することが好ましい。反応中に添加される化合物は、反応中に放射線硬化性官能基が反応することを

50

抑制する役割を果たすとともに、放射線照射時の硬化性を損なわずに保存安定性を高める役割を果たすと考えられる。

【 0 1 0 5 】

以上説明した本発明の放射線硬化性組成物に含まれる各種成分は、公知の方法または前述の方法により合成することができる。また市販品として入手可能なものもある。

【 0 1 0 6 】

[硬化物]

更に本発明は、本発明の放射線硬化性組成物を放射線硬化することによって得られた硬化物に関する。本発明の硬化物は、硬化膜（放射線硬化層）として磁気記録媒体に含まれることが好ましい。上記硬化膜を形成するために使用する本発明の放射線硬化性組成物は、前記成分に強磁性粉末、非磁性粉末、各種添加剤等の磁気記録媒体形成用塗布液に通常使用される各種成分を混合することにより調製することができる。詳細については本発明の磁気記録媒体について後述する通りである。硬化反応のために照射する放射線として、例えば、電子線や紫外線を用いることができる。電子線を使用する場合は、重合開始剤が不要である点で好ましい。放射線照射は公知の方法で行うことができ、その詳細については、例えば特開 2 0 0 9 - 1 3 4 8 3 8 号公報段落 [0 0 2 1] ~ [0 0 2 3] 等を参照できる。また、放射線硬化装置や放射線照射硬化の方法などについては、「UV・EB 硬化技術」（（株）総合技術センター発行）や「低エネルギー電子線照射の応用技術」（2 0 0 0、（株）シーエムシー発行）などに記載されているような公知技術を用いることができる。

【 0 1 0 7 】

[磁気記録媒体]

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、強磁性粉末および結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、本発明の放射線硬化組成物を含む塗布層を放射線硬化することによって得られた放射線硬化層を少なくとも一層有するものである。

上記放射線硬化層は、例えば磁性層であることができる。または本発明の磁気記録媒体が、非磁性支持体と磁性層との間に、非磁性粉末および結合剤を含む非磁性層を有する場合には、磁性層および/または非磁性層が上記放射線硬化層であることができる。本発明の放射線硬化性組成物は、高い硬化性を有する本発明の共重合体を含むため、放射線照射によって硬化反応を良好に進行させ高強度な放射線硬化層を形成することができる。

以下、本発明の磁気記録媒体について、更に詳細に説明する。

【 0 1 0 8 】

結合剤

磁性層、非磁性層の形成のために使用される結合剤としては、本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を挙げることができる。更に、磁性層、非磁性層の形成のために使用される結合剤としては、本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体とともに他の結合剤を併用することもできる。併用する結合剤としては、本発明の塩化ビニル系共重合体を除く塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、放射線硬化性ポリウレタン樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどを共重合したアクリル系樹脂、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルキラル樹脂などを挙げることができる。本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体と併用することが好ましい結合剤としては、先に説明した特開 2 0 0 9 - 9 6 7 9 8 号公報記載の放射線硬化性ポリウレタン樹脂を挙げることができる。

また、本発明の磁気記録媒体が、結合剤として本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を使用せず形成された層を有する場合、該層において使用される結合剤としても、上記結合剤を挙げることができる。これらの中で好ましいものはポリウレタン樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、塩化ビニル系樹脂である。本発明の磁気記録媒体において使用可能な結合剤樹脂の詳細については、特開 2 0 0 9 - 9 6 7 9 8 号公報段落 [0 0 8 1] ~ [0 0 9 4] を参照できる。

【0109】

結合剤の含有量は磁性層の場合、強磁性粉末の充填度と磁性層の強度を両立する観点から、強磁性粉末100質量部に対して、5質量部以上30質量部以下であることが好ましく、10質量部以上20質量部以下であることがより好ましい。また、結合剤として本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を使用する層においては、本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体が結合剤全体の50重量%以上を占めることが好ましく、60～100重量%を占めることがより好ましく、70～100重量%を占めることが更に好ましい。非磁性層における結合剤使用量についても上記と同様である。

【0110】

磁性層

10

(i) 強磁性粉末

本発明の磁気記録媒体は、磁性層に結合剤とともに強磁性粉末を含む。強磁性粉末としては、針状強磁性体、平板状磁性体、または球状もしくは楕円状磁性体を使用することができる。高密度記録化の観点から針状強磁性体の平均長軸長は、20nm以上50nm以下であることが好ましく、20nm以上45nm以下であることがより好ましい。平板状磁性体の平均板径は、六角板径で10nm以上50nm以下であることが好ましい。磁気抵抗ヘッドで再生する場合は、低ノイズにする必要があり、板径は40nm以下であることが好ましい。板径が上記範囲であれば、熱揺らぎがなく安定な磁化が望める。また、ノイズも低くなるため高密度磁気記録に適する。球状もしくは楕円状磁性体は、高密度記録化の観点から、平均直径が10nm以上50nm以下であることが好ましい。

20

上記のような微粒子状の強磁性体の分散性を高めるためには、前述のように極性基を含有する結合剤を使用することが好ましい。この点から、スルホン酸(塩)基を有する放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を結合剤として使用することが好ましい。

【0111】

上記強磁性粉末の平均粒子サイズは、以下の方法により測定することができる。

強磁性粉末を、日立製透過型電子顕微鏡H-9000型を用いて粒子を撮影倍率100000倍で撮影し、総倍率500000倍になるように印画紙にプリントして粒子写真を得る。粒子写真から目的の磁性体を選びデジタイザーで粉体の輪郭をトレースしカルツァイス製画像解析ソフトKS-400で粒子のサイズを測定する。500個の粒子のサイズを測定する。上記方法により測定される粒子サイズの平均値を強磁性粉末の平均粒子サイズとする。

30

【0112】

なお、本発明において、磁性体等の粉体のサイズ(以下、「粉体サイズ」と言う)は、(1)粉体の形状が針状、紡錘状、柱状(ただし、高さが底面の最大長径より大きい)等の場合は、粉体を構成する長軸の長さ、即ち長軸長で表され、(2)粉体の形状が板状乃至柱状(ただし、厚さ乃至高さが板面乃至底面の最大長径より小さい)場合は、その板面乃至底面の最大長径で表され、(3)粉体の形状が球形、多面体状、不特定形等であって、かつ形状から粉体を構成する長軸を特定できない場合は、円相当径で表される。円相当径とは、円投影法で求められるものを言う。

また、該粉体の平均粉体サイズは、上記粉体サイズの算術平均であり、500個の一次粒子について上記の如く測定を実施して求めたものである。一次粒子とは、凝集のない独立した粉体をいう。

40

【0113】

また、該粉体の平均針状比は、上記測定において粉体の短軸の長さ、即ち短軸長を測定し、各粉体の(長軸長/短軸長)の値の算術平均を指す。ここで、短軸長とは、上記粉体サイズの定義で(1)の場合は、粉体を構成する短軸の長さを、同じく(2)の場合は、厚さ乃至高さを各々指し、(3)の場合は、長軸と短軸の区別がないから、(長軸長/短軸長)は、便宜上1とみなす。

そして、粉体の形状が特定の場合、例えば、上記粉体サイズの定義(1)の場合は、平均粉体サイズを平均長軸長と言い、同定義(2)の場合は平均粉体サイズを平均板径と言

50

い、(最大長径/厚さ乃至高さ)の算術平均を平均板状比という。同定義(3)の場合は平均粉体サイズを平均直径(平均粒径、平均粒子径ともいう)という。

【0114】

以上説明した各磁性体については、特開2009-96798号公報段落[0097]~[0110]に詳細に記載されている。

【0115】

(ii) 添加剤

磁性層には、必要に応じて添加剤を加えることができる。添加剤としては、研磨剤、潤滑剤、分散剤・分散助剤、防黴剤、帯電防止剤、酸化防止剤、溶剤などを挙げることができる。上記添加剤の具体例等の詳細については、例えば特開2009-96798号公報段落[0111]~[0115]を参照できる。

【0116】

また、磁性層には、必要に応じてカーボンブラックを添加することができる。磁性層で使用可能なカーボンブラックとしては、ゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を挙げることができる。カーボンブラックの比表面積は好ましくは $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $150 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は好ましくは $20 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、より好ましくは $30 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ である。カーボンブラックの粒子径は、好ましくは $5 \sim 80 \text{ nm}$ 、より好ましくは $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 40 \text{ nm}$ である。カーボンブラックのpHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10\%$ 、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g/ml}$ がそれぞれ好ましい。磁性層で使用できるカーボンブラックについては、例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編、を参考にすることができる。それらは市販品として入手可能である。

【0117】

本発明で使用されるこれらの添加剤は、磁性層、さらに後述する非磁性層でその種類、量を必要に応じて使い分けることができる。また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性層または非磁性層用の塗布液の製造時のいずれの工程で添加してもよい。例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。

【0118】

非磁性層

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体と磁性層との間に、非磁性粉末および結合剤を含む非磁性層を有していてもよい。走行耐久性、電磁変換特性、保存性を高めるためには、前記放射線硬化層として非磁性層を形成することが好ましい。

【0119】

上記非磁性粉末は、無機物質でも有機物質でもよい。また、カーボンブラック等も使用できる。無機物質としては、例えば金属、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物などが挙げられる。これらの非磁性粉末は、市販品として入手可能であり、公知の方法で製造することもできる。

【0120】

具体的には二酸化チタン等のチタン酸化物、酸化セリウム、酸化スズ、酸化タングステン、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、化率 $90 \sim 100\%$ の-アルミナ、-アルミナ、-アルミナ、-酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、2硫化モリブデン、酸化銅、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 BaSO_4 、炭化珪素、炭化チタンなどが単独または2種類以上を組み合わせ使用される。好ましいものは、-酸化鉄、酸化チタンである。

【0121】

非磁性粉末の形状は、針状、球状、多面体状、板状のいずれでもあってもよい。

非磁性粉末の結晶子サイズは、 $4 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $40 \sim 100 \text{ nm}$ がさらに好ましい。結晶子サイズが $4 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲であれば、分散が困難になることもなく

10

20

30

40

50

、また好適な表面粗さを有するため好ましい。

これら非磁性粉末の平均粒径は、5 nm ~ 2 μm が好ましい。5 nm ~ 2 μm の範囲であれば、分散も良好で、かつ好適な表面粗さを有するため好ましい。ただし必要に応じて平均粒径の異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くしたりして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましい非磁性粉末の平均粒径は、10 ~ 200 nm である。本発明の磁気記録媒体に使用可能な非磁性粉末の詳細については、特開 2009 - 96798 号公報段落[0123] ~ [0132] を参照できる。

【0122】

非磁性層には非磁性粉末と共に、カーボンブラックを混合し表面電気抵抗を下げ、光透過率を小さくすると共に、所望の μ ビッカース硬度を得ることができる。非磁性層の μ ビッカース硬度は、通常 25 ~ 60 kg/mm²、好ましくはヘッド当りを調整するために、30 ~ 50 kg/mm² であり、薄膜硬度計（日本電気（株）製 HMA - 400）を用いて、稜角 80 度、先端半径 0.1 μm のダイヤモンド製三角錐針を圧子先端に用いて測定することができる。光透過率は一般に波長 900 nm 程度の赤外線吸収が 3 % 以下、たとえば VHS 用磁気テープでは 0.8 % 以下であることが規格化されている。このためにはゴム用ファネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。

【0123】

本発明において、非磁性層に用いられるカーボンブラックの比表面積は好ましくは 100 ~ 500 m²/g、更に好ましくは 150 ~ 400 m²/g、DBP 吸油量は好ましくは 20 ~ 400 ml/100 g、更に好ましくは 30 ~ 200 ml/100 g である。カーボンブラックの粒子径は好ましくは 5 ~ 80 nm、より好ましくは 10 ~ 50 nm、更に好ましくは 10 ~ 40 nm である。カーボンブラックの pH は 2 ~ 10、含水率は 0.1 ~ 10 %、タップ密度は 0.1 ~ 1 g/ml がそれぞれ好ましい。非磁性層で使用するカーボンブラックについては、例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編、を参考にすることができる。それらは市販品として入手可能である。

【0124】

また非磁性層には目的に応じて有機質粉末を添加することもできる。このような有機質粉末としては、例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は、特開昭 62 - 18564 号公報、特開昭 60 - 255827 号公報に記されているようなものが使用できる。

【0125】

非磁性層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は、磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。非磁性層の結合剤としては、前述のように、本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を使用することが好ましい。

【0126】

非磁性支持体

本発明に用いることのできる非磁性支持体としては、二軸延伸を行ったポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド等の公知のものが挙げられる。これらの中でもポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドが好ましい。

これらの支持体はあらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理などを行ってもよい。また、本発明に用いることのできる非磁性支持体の表面粗さはカットオフ値 0.25 mm において中心平均粗さ Ra 3 ~ 10 nm であることが好ましい。

【0127】

平滑化層、接着層

本発明の磁気記録媒体には、平滑化層を設けてもよい。平滑化層とは、非磁性支持体表

10

20

30

40

50

面の突起を埋めるための層であり、非磁性支持体上に磁性層を設けた磁気記録媒体の場合には非磁性支持体と磁性層の間、非磁性支持体上に非磁性層および磁性層をこの順に設けた磁気記録媒体の場合には非磁性支持体と非磁性層の間に設けることができる。

平滑化層は、放射線硬化性化合物を放射線照射により硬化させて形成することができる。放射線硬化性化合物とは、紫外線または電子線などの放射線を照射すると重合または架橋を開始し、高分子化して硬化する性質を有する化合物をいう。上記平滑化層を形成するために、本発明の放射線硬化性組成物を使用することもできる。

【0128】

また、非磁性支持体の磁性層形成側および/またはバックコート層形成側の塗布面に接着層を設けることもできる。接着層は、例えば溶剤可溶性のポリエステル樹脂から形成することができ、その厚さは $0.01\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0129】

バックコート層

一般に、コンピュータデータ記録用の磁気テープは、ビデオテープ、オーディオテープに比較して繰り返し走行性が強く要求される。このような高い保存安定性を維持させるために、非磁性支持体の磁性層が設けられた面とは反対の面にバックコート層を設けることもできる。バックコート層用塗布液は、研磨剤、帯電防止剤などの粒子成分と結合剤とを有機溶媒に分散させることにより形成することができる。粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができる。また、結合剤としては、例えば、ニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。上記バックコート層を形成するために、本発明の放射線硬化性組成物を使用することも可能である。

【0130】

層構成

本発明の磁気記録媒体において、非磁性支持体の好ましい厚さは $3 \sim 80\mu\text{m}$ である。また、非磁性支持体と非磁性層または磁性層の間に上記平滑化層を設ける場合、平滑化層の厚さは例えば $0.01 \sim 0.8\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.6\mu\text{m}$ である。また、上記バックコート層の厚さは、例えば $0.1 \sim 1.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.8\mu\text{m}$ である。

【0131】

磁性層の厚さは、用いる磁気ヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、一般には $0.01 \sim 0.10\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.08\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.03 \sim 0.08\mu\text{m}$ である。また、磁性層の厚さ変動率は $\pm 50\%$ 以内が好ましく、さらに好ましくは $\pm 40\%$ 以内である。磁性層は少なくとも一層あればよく、磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

【0132】

非磁性層の厚さは、 $0.2 \sim 3.0\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 2.5\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.4 \sim 2.0\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。なお、本発明の磁気記録媒体の非磁性層は、実質的に非磁性であればその効果を発揮するものであり、例えば不純物として、あるいは意図的に少量の磁性体を含んでいても、本発明の効果を示すものであり、本発明の磁気記録媒体と実質的に同一の構成とみなすことができる。なお、実質的に同一とは、非磁性層の残留磁束密度が 10mT (100G) 以下または抗磁力が 7.96kA/m (100Oe) 以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力を持たないことを意味する。

【0133】

製造方法

磁性層、非磁性層等の各層を形成するための塗布液を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなることが好ましい。個々の工程はそれぞれ2段階以上に分かれていてもかまわない。本発明で用

いられる強磁性粉末、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。また、本発明の放射線硬化性塩化ビニル系樹脂組成物に、上記原料を同時または逐次添加することにより、塗布液を製造することもできる。例えば強磁性粉末、非磁性粉末等の粉末成分をニーダにより解砕した後、本発明の放射線硬化性組成物を添加して混練工程を行い、この混練物に各種添加剤を添加し分散工程を行うことにより塗布液を調製することができる。

【0134】

各層形成用塗布液を調製するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は、強磁性粉末または非磁性粉末100質量部に対して15～500質量部の結合剤（但し、全結合剤の30質量%以上が好ましい）を使用して混練処理することが好ましい。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号公報、特開平1-79274号公報に記載されている。また、磁性層用塗布液および非磁性層用塗布液を分散させるには、ガラスビーズを用いることができる。ガラスビーズ以外には、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。

【0135】

本発明の磁気記録媒体の製造方法は、例えば、走行下にある非磁性支持体の表面に、非磁性層塗布液を所定の膜厚となるように塗布して非磁性層を形成し、次いでその上に、磁性層塗布液を所定の膜厚となるようにして磁性層を塗布して形成する。複数の磁性層塗布液を逐次または同時に重層塗布してもよく、非磁性層塗布液と磁性層塗布液とを逐次または同時に重層塗布してもよい。先に説明したように、下層の非磁性層用塗布液と上層の磁性層用塗布液とを逐次で重層塗布する場合には、磁性層塗布液に含まれる溶剤に非磁性層が一部溶解する場合がある。ここで非磁性層を放射線硬化層とすれば、放射線照射により非磁性層中で放射線硬化性成分が重合・架橋し高分子量化が生じるため、磁性層塗布液に含まれる溶剤への溶解を抑制ないしは低減することができる。したがって、下層の非磁性層用塗布液と上層の磁性層用塗布液とを逐次で重層塗布する場合には、上層の磁性層用塗布液を塗布する前に放射線照射を行い、硬化した非磁性層上に磁性層を形成することが好ましい。ただし非磁性層に使用した放射線硬化性樹脂の硬化性が不十分であると非磁性層の溶解を十分に抑制することは困難である。これに対し本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体は、高い硬化性を示すことができるため、非磁性層を本発明の放射線硬化性組成物から形成される放射線硬化層とすることにより、非磁性層が磁性層塗布液へ溶解することを抑制することができる。この点は、電磁変換特性向上に有効である。また、非磁性層の硬化性が高いことは前述のように媒体の保存性向上にも有利である。この点からも、非磁性層を本発明の放射線硬化性組成物から形成された放射線硬化層とすることが好ましい。

【0136】

上記磁性層塗布液または非磁性層塗布液を塗布する塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレーコート、スピスコート等が利用できる。これらについては例えば（株）総合技術センター発行の「最新コーティング技術」（昭和58年5月31日）を参考にできる。放射線硬化層を形成する際には、塗布液を塗布して形成した塗布層を放射線照射によって放射線硬化させる。放射線照射処理の詳細は、前述の通りである。また、塗布工程後の媒体には、磁性層の配向処理、表面平滑化処理（カレンダー処理）、熱収縮低減のための熱処理等の各種の後処理を施すことができる。それらの処理

の詳細については、例えば特開 2009-96798 号公報段落[0146]~[0148]を参照できる。得られた磁気記録媒体は、裁断機、打抜機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0137】

物理特性

本発明の磁気記録媒体の磁性層の飽和磁束密度は、 $100 \sim 300 \text{ T} \cdot \text{m} (1,000 \sim 3,000 \text{ G})$ であることが好ましい。また磁性層の抗磁力(H_r)は、 $143.3 \sim 318.4 \text{ kA/m} (1,800 \sim 4,000 \text{ Oe})$ であることが好ましく、より好ましくは $159.2 \sim 278.6 \text{ kA/m} (2,000 \sim 3,500 \text{ Oe})$ である。抗磁力の分布は狭い方が好ましく、 SFD および SFD_r は 0.6 以下であることが好ましく、 0.2 以下であることが更に好ましい。

10

【0138】

本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は、温度 $-10 \sim 40$ 、湿度 $0 \sim 95\%$ の範囲において 0.5 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.3 以下である。また、帯電位は $-500 \sim +500 \text{ V}$ 以内が好ましい。磁性層の 0.5% 伸びでの弾性率は、面内各方向で好ましくは $0.98 \sim 19.6 \text{ GPa} (100 \sim 2,000 \text{ kg/mm}^2)$ 、破断強度は、好ましくは $98 \sim 686 \text{ MPa} (10 \sim 70 \text{ kg/mm}^2)$ 、磁気記録媒体の弾性率は、面内各方向で好ましくは $0.98 \sim 14.7 \text{ GPa} (100 \sim 1,500 \text{ kg/mm}^2)$ 、残留のびは、好ましくは 0.5% 以下、 100 以下のあらゆる温度での熱収縮率は、好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下、最も好ましくは 0.1% 以下である。

20

【0139】

磁性層および非磁性層のガラス転移温度(110 Hz で測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点)は、前述の塗膜のガラス転移温度の好ましい範囲として記載した範囲内にあることが好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^7 \sim 8 \times 10^8 \text{ Pa} (1 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2)$ の範囲にあることが好ましく、損失正接は 0.2 以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向において 10% 以内でほぼ等しいことが好ましい。

磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは 100 mg/m^2 以下、さらに好ましくは 10 mg/m^2 以下である。塗布層が有する空隙率は非磁性層、磁性層とも好ましくは 30 容量%以下、さらに好ましくは 20 容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方がよい場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるディスク媒体では空隙率が大きい方が保存安定性は好ましいことが多い。

30

【0140】

放射線硬化性樹脂は、放射線照射により重合乃至架橋して高分子化して硬化する性質を有する。前記硬化反応は、放射線照射により進行するため、放射線硬化性樹脂を含む塗布液は比較的低粘度であり放射線を照射しない限り粘度が安定している。そのため、塗布層を硬化処理するまでの間に、レベリング効果により支持体表面の粗大突起を遮蔽(マスキング)することができる。したがって、放射線硬化層を形成することにより表面平滑性が高く高密度記録再生特性に優れた磁気記録媒体を得ることができる。また前述のように結合剤成分として極性基を含有する結合剤を使用することにより、強磁性粉末等の粉末成分の分散性を高めることも磁性層の表面平滑性向上に寄与し得る。また、先に説明したように、下層の非磁性層用塗布液と上層の磁性層用塗布液とを逐次で重層塗布する場合に、非磁性層を本発明の放射線硬化性組成物から形成された放射線硬化層とすることにより、非磁性層の溶解に起因する磁性層表面の平滑性低下を抑制することができる。

40

【0141】

本発明の磁気記録媒体において、デジタルオプチカルプロフィメーター(WYKO社製TOPO-3D)を用いて測定した磁性層の中心面表面粗さ R_a は 4.0 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 3.0 nm 以下であり、さらに好ましくは 2.0 nm 以

50

下である。磁性層の最大高さ SR_{max} は、 $0.5 \mu m$ 以下、十点平均粗さ SR_z は $0.3 \mu m$ 以下、中心面山高さ SR_p は $0.3 \mu m$ 以下、中心面谷深さ SR_v は $0.3 \mu m$ 以下、中心面面積率 SS_r は $20 \sim 80 \%$ 、平均波長 S_a は $5 \sim 300 \mu m$ であることがそれぞれ好ましい。磁性層の表面突起は $0.01 \sim 1 \mu m$ の大きさのものを $0 \sim 2,000$ 個の範囲で任意に設定することが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉末の粒径と量、カレンダー処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは $\pm 3 mm$ 以内とすることが好ましい。

【0142】

本発明の磁気記録媒体における非磁性層と磁性層と間では、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし保存安定性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りをよくすることができる。

【0143】

本発明の磁気記録媒体に磁気記録された信号を再生するヘッドについては特に制限はないが、高密度記録された信号を高感度再生するためには再生ヘッドとしてMRヘッドを使用することが好ましい。再生ヘッドとして使用されるMRヘッドには特に制限はなく、例えばAMRヘッド、GMRヘッドやTMRヘッドを用いることもできる。また、磁気記録に用いるヘッドは特に制限されないが、記録ヘッドの飽和磁化量は、高密度記録のために $1.0 T$ 以上であることが好ましく、 $1.5 T$ 以上であることがより好ましい。

【実施例】

【0144】

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし本発明は、実施例に示す態様に限定されるものではない。以下に示す「部」、「%」は、特に示さない限り質量部、質量%を示す。

【0145】

1. 放射線硬化性塩化ビニル系共重合体・放射線硬化性組成物の作製および評価

【0146】

<実施例1>

(1) 塩化ビニル系共重合体の重合

塩化ビニル：100部

アリルグリシジルエーテル：11.9部

2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート：4.1部

アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル：3.6部

ラウリル硫酸ソーダ：0.8部

水：117部

を仕込み、50 で攪拌した。

その後、

過硫酸カリウム：0.6部

を仕込んで乳化重合を開始した。反応10時間後、重合器の圧力が $2 kg/cm^2$ になった時点で冷却し、未反応塩化ビニルを回収した後、脱液、洗浄、乾燥して、共重合比(モル%)として、

塩化ビニル：93.0モル%

アリルグリシジルエーテル：4.0モル%

2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート：1.0モル%

アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル：1.0モル%

アリルグリシジルエーテルのエポキシ基が硫酸で開環した単位：1.0モル%

の塩化ビニル系共重合体(1)を得た。

【0147】

(2) 放射線硬化性官能基の導入反応

2 L フラスコに、塩化ビニル系共重合体 (1) の 3 0 % シクロヘキサノン溶液 4 1 6 g (固形分 1 2 4 . 8 g) を添加して攪拌速度 2 1 0 r p m で攪拌した。次いで、1, 4 - ベンゾキノ 0 . 2 8 g (2 . 6 0 m m o l 、 2 0 0 0 0 p p m) を添加し攪拌溶解した。

次に、反応触媒としてジラウリン酸ジブチル錫 0 . 1 2 5 g を添加し、4 0 ~ 5 0 に昇温して攪拌した。次いで、放射線硬化性官能基導入成分として 2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (昭和電工社製 M O I) 1 3 . 7 5 g (0 . 0 9 m o l) を 3 0 分かけて滴下し、滴下終了後、4 0 で 2 時間攪拌した後、室温まで冷却して、放射線硬化性官能基 (メタクリロイルオキシ基) 含有塩化ビニル系共重合体 (具体例化合物 (1)) を含有する樹脂溶液 (放射線硬化性組成物) を得た。

10

上記放射線硬化性官能基 (メタクリロイルオキシ基) 含有塩化ビニル系共重合体の ^1H NMR データおよびその帰属を以下に示す。なお、本実施例における ^1H NMR の測定には、4 0 0 M H z の NMR (B R U K E R 社製 A V A N C E I I - 4 0 0) を使用した。

放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体 (具体例化合物 (1)) : ^1H -NMR (DMSO- d_6) (ppm) = 6.2-6.0 (C=C二重結合のピーク), 5.8-5.6 (C=C二重結合のピーク), 4.6-4.2(br., m), 4.2-4.0(m), 3.9-3.1(m), 3.1-3.0(br., s), 2.7-2.65(br., s), 2.60-2.0(m), 2.0-0.7(br., m)。

【 0 1 4 8 】

以上の工程で得られた樹脂溶液の固形分は 3 1 . 0 % であった。上記樹脂溶液調製後 1 日以内に、この溶液に含まれる放射線硬化性基含有塩化ビニル系共重合体の質量平均分子量 (M w) および数平均分子量 (M n) を後述の方法で求めたところ、M w = 5 . 1 万、M n = 2 . 9 万であった。上記放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体 (具体例化合物 (1)) のガラス転移温度 (T g)、硫酸塩基濃度およびメタクリロイルオキシ基濃度を後述の方法で測定したところ、T g = 6 4 、硫酸塩基濃度 = 7 0 m m o l / k g、メタクリロイルオキシ基濃度 = 3 6 0 m m o l / k g であった。

20

【 0 1 4 9 】

< 実施例 2 >

実施例 1 の放射線硬化性官能基の導入反応において、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの代わりに、2 - (2 - イソシアナートエチルオキシ) エチルメタクリレート (昭和電工製 Karenz_MOI-EG) を使用した点以外は、実施例 1 と同様の方法で放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体 (具体例化合物 (2)) の樹脂溶液を得た。得られた放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体の ^1H NMR データおよびその帰属を以下に示す。

30

^1H -NMR (DMSO- d_6) (ppm) = 6.2-6.0 (C=C二重結合のピーク), 5.8-5.6 (C=C二重結合のピーク), 4.6-4.2(br., m), 4.2-4.0(br., m), 3.9-3.1(br., m), 3.1-3.0(br., s), 2.7-2.65(br., s), 2.60-2.0(m), 2.0-0.7(br., m)。

実施例 1 と同様に、平均分子量測定、T g 測定、硫酸塩基濃度、放射線硬化性官能基濃度の測定を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

【 0 1 5 0 】

40

< 実施例 3 >

実施例 1 の放射線硬化性官能基の導入反応において、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの代わりに、2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート (昭和電工製 Karenz_AOI) を使用した点以外は、実施例 1 と同様の方法で放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体 (具体例化合物 (3)) の樹脂溶液を得た。得られた放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体の ^1H NMR データおよびその帰属を以下に示す。

^1H -NMR (DMSO- d_6) (ppm) = 6.2-6.0 (C=C二重結合のピーク), 5.8-5.6 (C=C二重結合のピーク), 4.6-4.2(br., m), 4.2-4.0(br., m), 3.9-3.1(m), 3.1-3.0(br., s), 2.7-2.65(br., s), 2.60-2.0(m), 2.0-0.7(br., m)。

実施例 1 と同様に、平均分子量測定、T g 測定、硫酸塩基濃度、放射線硬化性官能基濃

50

度の測定を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

【 0 1 5 1 】

< 実施例 4 >

実施例 1 の放射線硬化性官能基の導入反応において、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの代わりに、1, 1 - ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート(昭和電工製Karenz_BEI)を使用した点以外は、実施例 1 と同様の方法で放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体(具体例化合物(4))の樹脂溶液を得た。得られた放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体の¹H NMR データおよびその帰属を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) (ppm) = 6.2-6.0 (C=C二重結合のピーク), 5.8-5.6 (C=C二重結合のピーク), 4.6-4.2(br., m), 4.2-4.0(br., m), 3.9-3.1(m), 3.1-3.0(br., s), 2.7-2.65(br., s), 2.60-2.0(m), 2.0-0.7(br., m).

10

実施例 1 と同様に、平均分子量測定、T g 測定、硫酸塩基濃度、放射線硬化性官能基濃度の測定を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

【 0 1 5 2 】

< 実施例 5 >

実施例 1 の塩化ビニル系共重合体の重合において、2 - ヒドロキシプロピルメタアクリレートの代わりに、2 - ヒドロキシプロピルアクリレートを使用した点以外は、実施例 1 と同様の方法で放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体(具体例化合物(5))の樹脂溶液を得た。得られた放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体の¹H NMR

20

データおよびその帰属を以下に示す。
¹H-NMR (DMSO-d₆) (ppm) = 6.2-6.0 (C=C二重結合のピーク), 5.8-5.6 (C=C二重結合のピーク), 4.6-4.2(br., m), 4.2-4.0(br., m), 3.9-3.1(m), 3.1-3.0(br., s), 2.7-2.65(br., s), 2.60-2.0(m), 2.0-0.7(br., m).

実施例 1 と同様に、平均分子量測定、T g 測定、硫酸塩基濃度、放射線硬化性官能基濃度の測定を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

【 0 1 5 3 】

< 実施例 6 >

実施例 1 の塩化ビニル系共重合体の重合において、2 - ヒドロキシプロピルメタアクリレートの代わりに、2 - ヒドロキシエチルメタアクリレートを使用した点以外は、実施例 1 と同様の方法で放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体(具体例化合物(6))の樹脂溶液を得た。得られた放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体の¹H NMR

30

データおよびその帰属を以下に示す。
¹H-NMR (DMSO-d₆) (ppm) = 6.2-6.0 (C=C二重結合のピーク), 5.8-5.6 (C=C二重結合のピーク), 4.6-4.2(br., m), 4.2-4.0(br., m), 3.9-3.1(m), 3.1-3.0(br., s), 2.7-2.65(br., s), 2.60-2.0(m), 2.0-0.7(br., m).

実施例 1 と同様に、平均分子量測定、T g 測定、硫酸塩基濃度、放射線硬化性官能基濃度の測定を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

【 0 1 5 4 】

< 実施例 7 >

実施例 1 の塩化ビニル系共重合体の重合において、2 - ヒドロキシプロピルメタアクリレートを使用しなかった点以外は、実施例 1 と同様の方法で放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体(具体例化合物(7))の樹脂溶液を得た。得られた放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体の¹H NMR データおよびその帰属を以下に示す。

40

¹H-NMR (DMSO-d₆) (ppm) = 6.2-6.0 (C=C二重結合のピーク), 5.8-5.6 (C=C二重結合のピーク), 4.6-4.2(br., m), 4.2-4.0(m), 3.9-3.1(m), 3.1-3.0(br., s), 2.7-2.65(br., s), 2.60-2.0(m), 2.0-0.7(br., m).

実施例 1 と同様に、平均分子量測定、T g 測定、硫酸塩基濃度、放射線硬化性官能基濃度の測定を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

【 0 1 5 5 】

50

< 実施例 8 >

実施例 1 の塩化ビニル系共重合体の重合において、2 - ヒドロキシプロピルメタアクリレートを使用せず、放射線硬化性官能基の導入反応において、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートの代わりに、2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工製Karenz_A01）を使用した点以外は、実施例 1 と同様の方法で放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体（具体例化合物（8））の樹脂溶液を得た。得られた放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体の¹H NMR データおよびその帰属を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) (ppm) = 6.2-6.0 (C=C二重結合のピーク), 5.8-5.6 (C=C二重結合のピーク), 4.6-4.2(br., m), 4.2-4.0(br., m), 3.9-3.1(m), 3.1-3.0(br., s), 2.7-2.65(br., s), 2.60-2.0(m), 2.0-0.7(br., m).

10

実施例 1 と同様に、平均分子量測定、Tg 測定、硫酸塩基濃度、放射線硬化性官能基濃度の測定を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

【0156】

< 参考例 9 >

実施例 1 の塩化ビニル系共重合体の重合において、アリルグリシジルエーテルの代わりに 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸のピリジン塩を使用した点以外は、実施例 1 と同様の方法で放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体（具体例化合物（9））の樹脂溶液を得た。得られた放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体の¹H NMR データおよびその帰属を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) (ppm) = 9.0-7.0(br., m), 6.2-6.0 (C=C二重結合のピーク), 5.8-5.6 (C=C二重結合のピーク), 4.6-4.2(br., m), 4.2-4.0(br., m), 3.9-3.1(m), 3.1-3.0(br., s), 3.0-2.85(br., m), 2.7-2.65(br., s), 2.60-2.0(m), 2.0-0.7(br., m).

20

実施例 1 と同様に、平均分子量測定、Tg 測定、スルホン酸塩基濃度、放射線硬化性官能基濃度の測定を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

【0157】

< 参考例 10 >

実施例 1 の塩化ビニル系共重合体の重合において、アリルグリシジルエーテルの代わりに 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩を使用した点以外は、実施例 1 と同様の方法で放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体（具体例化合物（10））の樹脂溶液を得た。得られた放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体の¹H NMR データおよびその帰属を以下に示す。

30

¹H-NMR (DMSO-d₆) (ppm) = 6.2-6.0 (C=C二重結合のピーク), 5.8-5.6 (C=C二重結合のピーク), 4.6-4.2(br., m), 4.2-4.0(br., m), 3.9-3.1(br., m), 3.1-3.0(br., s), 3.0-2.85(br., m), 2.7-2.65(br., s), 2.60-2.0(m), 2.0-0.7(br., m).

実施例 1 と同様に、平均分子量測定、Tg 測定、スルホン酸塩基濃度、放射線硬化性官能基濃度の測定を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

【0158】

< 実施例 11 >

実施例 1 の放射線硬化性官能基の導入反応において、1, 4 - ベンゾキノンを追加しなかった点以外は実施例 1 と同様の方法で放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体（具体例化合物（1））の樹脂溶液を得た。実施例 1 と同様に、平均分子量測定、Tg 測定、硫酸塩基濃度、放射線硬化性官能基濃度の測定を行ったところ、実施例 1 と同じ測定値が得られた。

40

【0159】

< 比較例 1 >

特開 2004 - 352804 号公報記載の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体の合成

特開 2004 - 352804 号公報段落[0040]~[0041]に記載の方法にしたがい、特開 2004 - 352804 号公報の合成例 1 の樹脂（放射線硬化性塩化ビニル系共重合体）を得た。実施例 1 と同様に、放射線硬化性官能基濃度の測定を行ったところ、表 1 の結果が得られた。

50

【 0 1 6 0 】

<放射線硬化性塩化ビニル系共重合体の評価方法>

(1) 平均分子量の測定

実施例、参考例、比較例の各樹脂溶液中に含まれる放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体の平均分子量 (M w) を、 0 . 3 % の臭化リチウムを含有する D M F 溶媒を用いて G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を使用し、標準ポリスチレン換算で求めた。

(2) 硫酸 (塩) 基濃度、スルホン酸 (塩) 基濃度

蛍光 X 線分析により硫黄 (S) 元素のピーク面積から硫黄元素量を定量し、放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体 1 k g あたりの硫黄元素量に換算し、放射線硬化性官能基含有塩化ビニル系共重合体中の硫酸 (塩) 基またはスルホン酸 (塩) 基濃度を求めた。

10

(3) ガラス転移温度 (T g) の測定

TOYO BALDWIN 製 RHEOVIBRONVIBRON を使用し粘弾性法にて測定した。

(4) 共重合体中の放射線硬化性官能基含有量

N M R の積分比より算出した。

【 0 1 6 1 】

【 表 1 】

	質量平均 分子量 Mw	T g (°C)	硫酸塩基または スルホン酸塩基 濃度 (mmol/kg)	放射線硬化性 官能基濃度 (mmol/kg)
実施例 1	51500	64	70	360
実施例 2	52000	64	70	360
実施例 3	51300	66	70	360
実施例 4	52000	63	70	720
実施例 5	53000	62	70	360
実施例 6	53000	62	70	360
実施例 7	52000	61	70	360
実施例 8	52000	60	70	360
<u>参考例</u> 9	53000	68	350	360
<u>参考例</u> 1 0	53000	68	350	360
実施例 1 1	51500	65	70	360
比較例 1	—	—	—	1283

20

30

40

【 0 1 6 2 】

<樹脂溶液 (放射線硬化性組成物) の評価方法>

(1) 放射線硬化性の評価

実施例、参考例、比較例で得られた各樹脂溶液を、固形分濃度約 2 0 % に希釈し試料溶液とした。この試料溶液をアラミドベース上にブレード (3 0 0 μ m) を用いて塗布し、

50

室温で二週間乾燥し、塗布厚み 30 ~ 50 μm の塗布膜を得た。

次いでこの塗布膜に電子線照射器を用いて、10 kG の強度で3回、計30 kG の電子線を照射した。

次いで、電子線を照射した膜を、テトラヒドロフラン (THF) 100 mL 中に浸漬し、60 2 時間抽出した。抽出終了後、THF 100 mL で膜を洗浄し、真空乾燥で140 3 時間乾燥させた。次いで、抽出終了後の (乾燥させた膜の) 残分の質量をゲル分の質量とし、(ゲル分 / 抽出前の塗布膜の質量) \times 100 で算出される値をゲル分率として表2に示す。ゲル分率が高いほど塗膜強度が高く放射線硬化が良好に進行したことを示す。

(2) 長期保存安定性の評価

10

実施例、参考例で得られた樹脂溶液を23、密閉の条件で保存して、GPCにより得られる分子量に変化が現れるまでの日数を調べた。結果を表3に示す。

【0163】

【表2】

	硬化性 (ゲル分率)
実施例 1	85%
実施例 2	90%
実施例 3	90%
実施例 4	95%
実施例 5	85%
実施例 6	85%
実施例 7	80%
実施例 8	80%
参考例 9	75%
参考例 10	75%
実施例 11	90%
比較例 1	65%

20

30

【0164】

40

【表 3】

	保存安定性
実施例 1	250 日以上
実施例 2	250 日以上
実施例 3	250 日以上
実施例 4	250 日以上
実施例 5	250 日以上
実施例 6	250 日以上
実施例 7	250 日以上
実施例 8	250 日以上
参考例 9	250 日以上
参考例 10	250 日以上
実施例 11	14 日

10

20

【0165】

< 評価結果 >

表 2 に示すように、実施例、参考例の樹脂溶液は、比較例 1 の樹脂溶液と比べて高い硬化性を示した。この結果から、本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体が高い硬化性を有することが確認できる。

また、表 3 に示す結果から、実施例、参考例の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体をベンゾキノン化合物とともに含む樹脂溶液は、優れた経時安定性を示し長期保存安定性が良好であることが確認できる。通常、長期保存安定性を高めることが可能な成分を添加すると硬化性が低下するのに対し、実施例、参考例では表 2 に示すように、放射線照射して得られた硬化膜のゲル分率が高く硬化性も良好であったことから、本発明の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体に対してベンゾキノン化合物を使用することにより、その硬化性を損なうことなく、保存安定性を高めることができることが示された。

30

【0166】

2. 磁気記録媒体の実施例、比較例

【0167】

< 参考合成例 1 (ポリウレタン樹脂の合成) >

40

温度計、攪拌機、ヴィグリュ管、リービッヒ冷却器を具備した反応容器にテレフタル酸ジメチルエステル 190 部、5 - スルホイソフタル酸ジメチルエステル 5.9 部、プロピレングリコール 152 部、およびテトラブトキシチタン 0.2 部を仕込み 200 ~ 230 で 4 時間エステル交換反応を行った。次いで 10 分かけて 240 まで昇温すると同時に徐々に減圧し 30 分間反応させ重合を終了しポリエステルポリオール (a) を得た。

得られたポリエステルポリオール (a) : 100 部を MEK (メチルエチルケトン) : 37 部およびトルエン : 37 部に溶解し、MDI (4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート) : 12 部、ネオペンチルグリコール 1 部を加え、触媒としてジブチルチンジラウレート : 0.05 部を添加し、80 で 5 時間反応させた。次いで、MEK : 94 部、トルエン : 94 部で溶液を希釈し、ポリウレタン樹脂 (Tg = 100、Mn = 2500

50

0、 SO_3Na 基濃度 = 87 mmol/kg)を得た。

【0168】

<参考合成例2(放射線硬化性ポリウレタン樹脂の合成)>

(1)スルホン酸塩基含有ジオール化合物の合成

フラスコに、蒸留水 100 ml 、タウリン 50 g (0.400 mol)、和光純薬製 KOH 22.46 g (純度 87%)を添加し、内温を 50 に昇温して内容物を完全に溶解した。

次いで、内温を 40 に冷却し、ブチルグリシジルエーテル 140.4 g (1.080 mol)を 30 分かけて滴下した後、 50 に昇温して2時間攪拌した。溶液を室温まで冷却し、トルエン 100 ml 添加して、分液し、トルエン層を廃棄した。次いで、シクロヘキサノン 400 ml 添加し、 110 に昇温してディーンスタークで水を除去してスルホン酸塩基含有ジオール化合物の 50% シクロヘキサノン溶液を得た。生成物の ^1H NMRデータを以下に示す。NMR分析結果から、生成物は特開 $2009-96798$ 号公報記載の例示化合物(S-31)に加えて、同公報記載の例示化合物(S-64)等、その他の化合物も含む混合物であることが確認された。

^1H NMR (CDCl_3): (ppm) = $4.5(\text{br.})$, $3.95-3.80(\text{m})$, $3.50-3.30(\text{m})$, $3.25-2.85(\text{m})$, $2.65-2.5(\text{m})$, $2.45-2.35(\text{m})$, $1.6-1.50(5\text{重線})$, $1.40-1.30(6\text{重線})$, $1.00-0.90(3\text{重線})$

(2)放射線硬化性ポリウレタン樹脂の調製

フラスコに、4,4'-(プロパン-2,2-ジイル)ジフェノールのメチルオキシラン付加物(ADEKA社製BPX-1000、質量平均分子量 1000)、 57.50 g 、グリセロールメタクリレート(日本油脂社製ブレンマーGLM) 6.50 g 、ジメチロールトリシクロデカン(OXE社製TCDM) 10.50 g 、上記(1)で合成したスルホン酸塩基含有ジオール化合物 3.40 g 、シクロヘキサノン 107.66 g 、ベンゾキノ 0.24 g を添加した。次いで、メチレンビス(4,1-フェニレン)=ジイソシアネート(MDI)(日本ポリウレタン社製ミリオネートMT) 42.21 g とシクロヘキサノン 51.47 g の溶液を 15 分かけて滴下した。次いで、ジ-n-ブチルチンラウレート 0.361 g を添加し、 80 に昇温して3時間攪拌した。反応終了後シクロヘキサノン 121.28 g を添加し、ポリウレタン樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液中の放射線硬化性官能基含有ポリウレタン樹脂の質量平均分子量を実施例1と同様の方法で測定したところ、 3.6 万であった。得られた樹脂溶液に含まれる放射線硬化性官能基含有ポリウレタン樹脂について、実施例1と同様の方法でスルホン酸塩基濃度、放射線硬化性官能基(メタクリロイルオキシ基)濃度の測定を行ったところ、スルホン酸塩基濃度 = 70 mmol/kg 、メタクリロイルオキシ基濃度 = 360 mmol/kg であった。

【0169】

<参考合成例3(ポリウレタン樹脂の合成)>

温度計、攪拌機、ヴィグリュ管、リービッヒ冷却器を具備した反応容器にテレフタル酸ジメチルエステル 190 部、プロピレングリコール 52 部、エチレングリコール 50 部、ネオペンチルグリコール 50 部、およびテトラブトキシチタン 0.2 部を仕込み $200 \sim 230$ で4時間エステル交換反応を行った。次いで 10 分かけて 240 まで昇温すると同時に徐々に減圧し 30 分間反応させ重合を終了しポリエステルポリオール(b)を得た。

得られたポリエステルポリオール(b): 100 部をMEK(メチルエチルケトン): 37 部およびトルエン: 37 部に溶解し、MDI: 12 部を加え、触媒としてジブチルチンジラウレート: 0.05 部を添加し、 80 で5時間反応させた。次いでついで、MEK: 94 部、トルエン: 94 部で溶液を希釈し、ポリウレタン樹脂($T_g = 100$ 、 $M_n = 25000$ 、 SO_3Na 基濃度 = 87 mmol/kg)を得た。

【0170】

(実施例12)

(1)磁性層塗布液の調製

強磁性金属粉末：100部

組成 Fe / Co = 100 / 25

Hc 195 kA / m (2450 Oe)

BET法による比表面積 65 m² / g

表面処理剤 Al₂O₃、SiO₂、Y₂O₃

粒子サイズ(長軸径) 38 nm

針状比 5

s 110 A · m² / kg (110 emu / g)

塩化ビニル系共重合体 (日本ゼオン社製MR104) : 10部

参考合成例1のポリウレタン樹脂 : 10部 (固形分として)

メチルエチルケトン : 150部

シクロヘキサノン : 150部

- Al₂O₃ モ - ス硬度9 (平均粒径0.1 μm) : 15部

カ - ボンブラック (平均粒径0.08 μm) : 0.5部

【0171】

上記各成分をオープンニ - ダで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液に

ブチルステアレート : 1.5部

ステアリン酸 : 0.5部

メチルエチルケトン : 50部

シクロヘキサノン : 50部

トルエン : 3部

ポリイソシアネート化合物 (日本ポリウレタン工業社製コロネート3041) : 5部

を加えさらに20分間攪拌混合した後、超音波処理し、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性層塗布液を調製した。

【0172】

(2) 非磁性層塗布液の調製

非磁性粉体 (Fe₂O₃ ヘマタイト) : 80部

長軸長 0.15 μm

BET法による比表面積 52 m² / g

pH 6

タップ密度 0.8

DBP吸油量 27 ~ 38 g / 100 g

表面処理剤 Al₂O₃、SiO₂

カーボンブラック : 20部

平均一次粒子径 0.020 μm

DBP吸油量 80 ml / 100 g

pH 8.0

BET法による比表面積 : 250 m² / g

揮発分 : 1.5 %

実施例1の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体 : 12部 (固形分として)

参考合成例2の放射線硬化性ポリウレタン系樹脂 : 7.5部 (固形分として)

メチルエチルケトン : 150部

シクロヘキサノン : 150部

【0173】

上記各成分をオープンニ - ダで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。

得られた分散液に

ブチルステアレート : 1.5部

ステアリン酸 : 1部

メチルエチルケトン : 50部

10

20

30

40

50

シクロヘキサノン：50部

を加え攪拌した後、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層塗布層（非磁性層）用の塗布液を調製した。

【0174】

（3）バックコート層塗布液の調製

カーボンブラック（平均粒径40 nm）：85部

カーボンブラック（平均粒径100 nm）：3部

ニトロセルロース：28部

参考合成例3のポリウレタン樹脂：58部（固形分として）

銅フタロシアニン系分散剤：2.5部

ニッポラン2301（日本ポリウレタン工業社製）：0.5部

メチルイソブチルケトン：0.3部

メチルエチルケトン：860部

トルエン：240部

をロールミルで予備混練した後サンドミルで分散し、

ポリエステル樹脂（東洋紡績株式会社製バイロン500：4部、

ポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業社製コロネート3041：14部

- A1₂O₃（住友化学社製：5部

を添加、攪拌濾過してバックコート層塗布液を調製した。

【0175】

（4）磁気記録媒体の作製

磁性層塗布面の中心線表面粗さが0.003 μmで、厚さ5 μmのポリエチレンナフタレート樹脂支持体上に、接着層としてスルホン酸含有ポリエステル樹脂を乾燥後の厚さが0.05 μmになるようにコイルバーを用いて塗布した。

次いで、上記の非磁性層塗布液を、乾燥後の厚さが1.0 μmになるように塗布して塗布層を形成した後、該塗布層に40 kGの電子線を照射して非磁性層（放射線硬化層）を形成した。

さらにその直後に、形成した非磁性層上に磁性層の厚さが0.06 μmになるように、磁性層塗布液を重層塗布し、0.4 T（4000 G）の磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、非磁性支持体の裏面に上記のバックコート層用塗布液を乾燥後の厚さが0.5 μmとなるように塗布した。次いで金属ロールから構成される7段のカレンダーで温度100にて分速80 m/minでカレンダー処理を行い、1/2インチ幅にスリットして磁気記録テープを作製した。

【0176】

（実施例13～15）

実施例12において非磁性層塗布液の調製時、実施例1の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体に代えて表4に示した放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を用いた点以外は、実施例12と同様の方法で磁気テープを作製した。

【0177】

（実施例16）

下記（1）、（2）の点以外は実施例12と同様の方法で磁気テープを作製した。

（1）磁性層塗布液の調製時、日本ゼオン社製MR104に代えて実施例1の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を使用し、参考合成例1で得たポリウレタン樹脂に代えて参考合成例2で得た放射線硬化性ポリウレタン樹脂を用いた。

（2）カレンダー処理前に、磁性層塗布液の塗布層に40 kGの電子線を照射して磁性層（放射線硬化層）を形成した。

【0178】

（実施例17）

下記（1）および（2）の点以外は実施例16と同様の方法で磁気テープを作製した。

（1）非磁性層塗布液の調製時、実施例1の塩化ビニル共重合体に代えて日本ゼオン社製

10

20

30

40

50

MR104を使用し、放射線硬化性ポリウレタン樹脂に代えて参考合成例1で得たポリウレタン樹脂を用い、更にポリイソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業社製コロネート3041）：5部を加えた。

（2）磁性層の塗布前に、非磁性層には電子線照射は行わず、金属ロールから構成される7段のカレンダーで温度100℃にて分速80m/minでカレンダー処理を行った。

【0179】

（比較例2）

実施例12において非磁性層塗布液の調製時、実施例1の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体に代えて比較例1の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を用いた点以外は、実施例12と同様の方法で磁気テープを作製した。

【0180】

<磁気テープの評価方法>

実施例12～17および比較例2で作製した磁気テープについて、以下の評価を行った。結果を表4に示す。

（1）磁性層の表面平滑性

Digital Instrument社製Nanoscope IIを用い、トンネル電流10nA、バイアス電流400mVで30μm×30μmの範囲を走査して高さ10nm～20nmの突起数を求め、比較例2を100としたときの相対値で示した。

（2）電磁変換特性（S/N比）

各磁気テープのS/N比を、ヘッドを固定した1/2インチリニアシステムで測定した。ヘッド/テープの相対速度は10m/secとした。記録は飽和磁化1.4TのMIGヘッド（トラック幅18μm）を使い、記録電流は各テープの最適電流に設定した。再生ヘッドには素子厚み25nm、シールド間隔0.2μmの異方性型MRヘッド（A-MR）を用いた。

記録波長0.2μmの信号を記録し、再生信号をシバソク製スペクトラムアナライザーで周波数分析し、キャリア信号（波長0.2μm）の出力とスペクトル全域の積分ノイズとの比をS/N比とし、比較例2を0dBとした相対値で示した。

（3）繰り返し摺動耐久性

40～100%環境下で磁性層面をAlTiC製の円柱棒に接触させて荷重100gをかけ、2m/secの摺動速度で繰り返し10,000パスまで摺動を行ったあとのテープダメージを目視および光学顕微鏡観察（倍率：100～500倍）により、以下のランクで評価した。

優秀：ややキズが見られるが、キズのない部分の方が多い。

良好：キズがない部分よりもキズがある部分の方が多い。

不良：磁性層が完全に剥離している。

（4）保存性

LTO-G3カートリッジ用のリールにテープを600m巻いた状態で60～90%2週間保存した。保存後のテープの摺動耐久性を上記（3）と同じ方法で測定した。

【0181】

10

20

30

【表 4】

	磁性層結合剤	非磁性層結合剤	
実施例 1 2	塩化ビニル系共重合体 ＋ ポリウレタン樹脂 ＋ ポリイソシアネート化合物 (熱硬化)	実施例 1 の放射線硬化性塩化 ビニル系共重合体 ＋ 放射線硬化性ポリウレタン樹脂 (放射線硬化)	10
実施例 1 3	塩化ビニル系共重合体 ＋ 熱硬化性ポリウレタン樹脂 ＋ ポリイソシアネート化合物 (熱硬化)	実施例 2 の放射線硬化性塩化 ビニル系共重合体 ＋ 放射線硬化性ポリウレタン樹脂 (放射線硬化)	20
実施例 1 4	塩化ビニル系共重合体 ＋ ポリウレタン樹脂 ＋ ポリイソシアネート化合物 (熱硬化)	実施例 3 の放射線硬化性塩化 ビニル系共重合体 ＋ 放射線硬化性ポリウレタン樹脂 (放射線硬化)	30
実施例 1 5	塩化ビニル系共重合体 ＋ ポリウレタン樹脂 ＋ ポリイソシアネート化合物 (熱硬化)	実施例 4 の放射線硬化性塩化 ビニル系共重合体 ＋ 放射線硬化性ポリウレタン樹脂 (放射線硬化)	40
実施例 1 6	実施例 1 の放射線硬化性塩化 ビニル系共重合体 ＋ 放射線硬化性ポリウレタン樹脂	実施例 1 の放射線硬化性塩化 ビニル系共重合体 ＋ 放射線硬化性ポリウレタン樹脂 (放射線硬化)	

実施例 17	実施例1の放射線硬化性塩化 ビニル系共重合体 ＋ 放射線硬化性ポリウレタン樹脂	塩化ビニル系共重合体 ＋ ポリウレタン樹脂 ＋ ポリイソシアネート化合物 (熱硬化)
比較例 2	塩化ビニル系共重合体 ＋ ポリウレタン樹脂 ＋ ポリイソシアネート化合物 (熱硬化)	比較例1の放射線硬化性塩化 ビニル系樹脂 ＋ 放射線硬化性ポリウレタン樹脂 (放射線硬化)

10

	平滑性	電磁変換特性	繰り返し摺動 耐久性	保存性
実施例12	88	0.8	優秀	優秀
実施例13	87	0.8	優秀	優秀
実施例14	90	0.8	優秀	優秀
実施例15	85	0.8	優秀	優秀
実施例16	88	0.8	優秀	優秀
実施例17	87	0.8	優秀	優秀
比較例2	100	0	不良	不良

20

30

【0182】

評価結果

表4に示すように、実施例12～17の磁気テープは、比較例2の磁気テープと比べてすべての評価項目において優れた結果を示した。本願発明者らは、この結果について以下のように推察している。

実施例12～17の磁気テープが優れた平滑性を示した理由は、非磁性層を高い硬化率で硬化した後に磁性層塗布液を塗布したため、磁性層塗布液への非磁性層の溶解による層間混合を抑制できたことにある。実施例12～16では、非磁性層結合剤として使用した放射線硬化性塩化ビニル系共重合体が、実施例17で非磁性層結合剤として使用した熱硬化性樹脂に匹敵する高い硬化性を示すものであったため、放射線照射によって強固な塗膜を形成できたことが上記層間混合抑制に寄与している。実施例12～17の磁気テープが優れた電磁変換特性を示した理由は、上記の通り磁性層表面性が良好であったことに起因するものである。

40

実施例12～17の磁気テープが優れた繰り返し摺動耐久性を示した理由は、非磁性層に使用した結合剤樹脂の硬化性が良好であったため磁性層成分の非磁性層への浸透が抑制され、磁性層表面の凹凸が減少し、均一な塗膜を形成できたことにある。この結果からも、実施例12～16で非磁性層に使用した放射線硬化性塩化ビニル樹脂が、実施例17で非磁性層に使用した熱硬化性樹脂に匹敵する高い硬化性を示したことが確認できる。また

50

、磁性層結合剤として実施例 1 の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を使用した実施例 16、17 が、実施例 12 と同等の繰り返し摺動耐久性を示したことは、実施例 1 の放射線硬化性塩化ビニル系共重合体の硬化性が良好であるため、実施例 12 において磁性層結合剤として使用した熱硬化性樹脂に匹敵する高強度の塗膜を形成できたことを示す結果である。放射線硬化性樹脂は熱硬化性樹脂と比べて硬化処理に要する時間が短時間である。したがって放射線硬化性樹脂により熱硬化性樹脂に匹敵する高強度の塗膜を形成できることは生産性の点できわめて有利である。

また、非磁性層の硬化が不十分であると非磁性層成分の磁性層側への移動量が多くなり、磁性層表面からの各種成分の染み出し量が多くなる。このような現象が生じると保存中にテープの張り付きが生じる、テープ表面に析出物が発生する、等の理由から保存性が低下する。実施例 12 ~ 17 の磁気テープは非磁性層の放射線硬化性が良好であったため優れた保存性を示した。

10

【0183】

以上説明した結果から、本発明によれば、放射線照射により良好な硬化性を示す放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を提供することができ、この放射線硬化性塩化ビニル系共重合体を結合剤として使用することにより、優れた走行耐久性、保存性および電磁変換特性を兼ね備えた磁気記録媒体を提供できることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0184】

本発明の磁気記録媒体は、高い電磁変換特性とともに優れた耐久性および保存性を発揮することができるので繰り返し走行耐久性および保存性が求められるバックアップテープとして好適である。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 5/23 (2006.01) C 0 9 D 5/23
C 0 9 D 127/22 (2006.01) C 0 9 D 127/22

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 3 2 7 4 9 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 9 2 0 2 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 8 6 5 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 5 2 8 0 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 8 / 0 0 - 8 / 5 0
C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4
C 0 8 F 2 9 9 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8
C A / R E G I S T R Y (S T N)