

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-87470
(P2009-87470A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G 11 B 5/73 (2006.01)	G 11 B 5/73	4 J 002
G 11 B 5/70 (2006.01)	G 11 B 5/70	5 D 006
G 11 B 5/738 (2006.01)	G 11 B 5/738	5 D 112
G 11 B 5/84 (2006.01)	G 11 B 5/84	Z
C08L 67/00 (2006.01)	C08L 67/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2007-256665 (P2007-256665)	(71) 出願人	306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成19年9月28日 (2007. 9. 28)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	目黒 克彦 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フィルム株式会社内
		(72) 発明者	高橋 昌敏 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フィルム株式会社内
			F ターム (参考) 4J002 CF041 CF042 CF061 CF082 CF102 DA086 DE116 FB086 GS01 5D006 BA01 BA19 CB01 CB03 CB07 EA01 FA02
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】寸度安定性に優れた磁気記録媒体を提供すること、および、寸度安定性に優れた磁気記録媒体を安定生産するための手段を提供すること。

【解決手段】非磁性支持体上に、非磁性粉末と結合剤とを含む非磁性層と強磁性粉末と結合剤とを含む磁性層とをこの順に含む塗布層を有する磁気記録媒体。前記非磁性支持体は、ポリエステルと、該ポリエステルと相溶性を有するポリマーとを混合および/または共重合させて得られた樹脂を主成分とし、ガラス転移温度が80以上125未満であつて、かつエンタルピー緩和に基づく吸熱ピークは0.5~2.0 J/gの範囲である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

非磁性支持体上に、非磁性粉末と結合剤とを含む非磁性層と強磁性粉末と結合剤とを含む磁性層とをこの順に含む塗布層を有する磁気記録媒体であって、

前記非磁性支持体は、

ポリエステルと、該ポリエステルと相溶性を有するポリマーとを混合および／または共重合させて得られた樹脂を主成分とし、

ガラス転移温度が80以上125未満であって、かつ

エンタルピー緩和に基づく吸熱ピークは0.5～2.0J/gの範囲である磁気記録媒体。
10

【請求項 2】

前記塗布層のガラス転移温度は70～95の範囲である請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】

非磁性支持体上に、非磁性粉末と結合剤とを含む非磁性層と強磁性粉末と結合剤とを含む磁性層とをこの順に含む塗布層を有する磁気記録媒体の製造方法であって、

前記非磁性支持体は、ポリエステルと、該ポリエステルと相溶性を有するポリマーとを混合および／または共重合させて得られた樹脂を主成分とし、かつガラス転移温度が80以上125未満であり、

前記塗布層形成後の磁気記録媒体に対して熱処理を施すことにより、前記非磁性支持体のエンタルピー緩和に基づく吸熱ピークを0.5～2.0J/gの範囲に調整することを含む磁気記録媒体の製造方法。
20

【請求項 4】

前記熱処理は、前記塗布層のガラス転移温度より5～30低い温度で行われる請求項3に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 5】

前記塗布層のガラス転移温度は70～95の範囲である請求3または4に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、磁気記録媒体およびその製造方法に関し、詳しくは、寸度安定性に優れた磁気記録媒体、および寸度安定性に優れた磁気記録媒体を安定生産可能な磁気記録媒体の製造方法に関する。

【0002】

近年、磁気テープの分野では、パーソナルコンピュータ、ワークステーション等の普及に伴って、外部記憶媒体としてコンピュータデータを記録するための磁気記録媒体の研究が盛んに行われている。このような用途の磁気記録媒体の実用化に際しては、特にコンピュータの小型化、情報処理能力の増大と相俟って、記録装置の大容量化、小型化を満足するために、記録容量の向上が強く要求される。
40

【0003】

より高い記録密度でかつより大きな記録容量を実現するために、磁気記録媒体の記録・再生時のトラック幅は狭くなる傾向にある。さらに、磁気テープの分野では、高密度記録を可能とするために磁気テープの薄手化が進展しており、総厚さ10μm以下の磁気テープも数多く登場している。しかし、磁気記録媒体の厚さが薄くなると、保管時や走行時の温湿度、テンション変化等の影響を受けやすくなる。

【0004】

すなわち、リニア記録方式を採用する磁気記録再生システムの記録・再生時には磁気ヘッドが磁気テープの幅方向に移動し、いずれかのトラックを選択しなければならないが、トラック幅が狭くなるに従い、磁気テープとヘッドとの相対位置を制御するために高い精

度が必要になる。狭トラック化を実現しても、使用される環境の温湿度やドライブ内テンションの変動により磁気記録媒体が変形し、記録されたトラックを再生ヘッドが読み出せなくなる場合が生じるため媒体の寸度安定性もこれまで以上のものが要求される。このような高密度の磁気記録媒体にあっては、安定な記録再生を維持するためには従来の媒体よりもさらに高度な寸度安定性が要求される。

【0005】

そこで、非磁性支持体にそのガラス転移温度以下の温度で熱処理を施して、その非晶部（＝アモルファス部）に起因するエンタルピー緩和に基づく吸熱量を特定の値以下とすることが提案されている（例えば、特許文献1および2参照。）。

10

【特許文献1】特開平11-110735号公報

【特許文献2】特開2007-188613号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1には、ガラス転移温度T_gが70のポリエチレンテレフタレート支持体に60で熱処理を施しエンタルピー緩和を生じさせることが記載されている。しかし、特許文献1に記載の方法では、支持体にエンタルピー緩和を起こし寸度安定性を高めることができたとしても、支持体のガラス転移温度が低いため十分な強度を有する支持体を得ることができない。一方、特許文献2には、ガラス転移温度が125のポリエチレンテレフタレート支持体に110で熱処理を施しエンタルピー緩和を生じさせることが記載されている。しかし、本発明者らの検討の結果、特許文献2に記載の技術では、エンタルピー緩和のための熱処理工程を、磁性層を形成し磁気記録媒体原反をロール状に巻いた状態で行うと、テープの張り付きが生じることにより磁気記録媒体の安定生産が困難となる場合があることが判明した。

20

【0007】

そこで本発明の目的は、寸度安定性に優れた磁気記録媒体を提供すること、および、寸度安定性に優れた磁気記録媒体を安定生産するための手段を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

磁気記録媒体の支持体用フィルムとしては、ポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルフォン、芳香族ポリアミド、ポリベンゾオキサゾールなどの各種フィルムが使用されている。これらの中でも、ポリエステルは高強度であり合成も容易であり、更には磁気記録媒体製造において使用される溶剤への耐性に優れるため、非磁性支持体として広く使用されている。しかし、特許文献2に記載のポリエステルフィルムはガラス転移温度が125と高いため、エンタルピー緩和を起こすための熱処理温度（支持体のガラス転移温度以下）が、一般的な磁性層のガラス転移温度近傍となる。そのため、磁気記録媒体原反をロール状に巻いた状態で上記熱処理を施すと、磁性層が粘着性を持ちロール層間で張り付きが生じるという問題がある。ガラス転移温度のみに着目すれば、ポリ塩化ビニルやポリスチレンは、100前後のガラス転移温度を有するため、エンタルピー緩和のための熱処理時に張り付きが生じることを回避することはできると考えられる。しかし、ポリ塩化ビニルやポリスチレンは、磁気記録媒体製造時に汎用されるケトン系溶剤に可溶であるため磁気記録媒体用途に適用することは困難である。他方、磁性層のガラス転移温度を高めることにより張り付きを回避することも考えられるが、磁性層のガラス転移温度が高くなるほど、カレンダー成形性が低下するため良好な表面性を有する磁性層を得ることは困難となる。

30

そこで本発明者らは更に検討を重ね、磁気記録媒体用支持体として好適なポリエステル樹脂に相溶性を有するポリマーをブレンド（混合および/または共重合）することにより、ポリエステル樹脂の長所を維持しつつそのガラス転移温度を下げるこによって、上記問題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0009】

50

即ち、上記目的は、下記手段により達成された。

[1] 非磁性支持体上に、非磁性粉末と結合剤とを含む非磁性層と強磁性粉末と結合剤とを含む磁性層とをこの順に含む塗布層を有する磁気記録媒体であって、

前記非磁性支持体は、

ポリエステルと、該ポリエステルと相溶性を有するポリマーとを混合および／または共重合させて得られた樹脂を主成分とし、

ガラス転移温度が 80 以上 125 未満であって、かつ

エンタルピー緩和に基づく吸熱ピークは 0.5 ~ 2.0 J / g の範囲である磁気記録媒体。

[2] 前記塗布層のガラス転移温度は 70 ~ 95 の範囲である [1] に記載の磁気記録媒体。

[3] 非磁性支持体上に、非磁性粉末と結合剤とを含む非磁性層と強磁性粉末と結合剤とを含む磁性層とをこの順に含む塗布層を有する磁気記録媒体の製造方法であって、

前記非磁性支持体は、ポリエステルと、該ポリエステルと相溶性を有するポリマーとを混合および／または共重合させて得られた樹脂を主成分とし、かつガラス転移温度が 80 以上 125 未満であり、

前記塗布層形成後の磁気記録媒体に対して熱処理を施すことにより、前記非磁性支持体のエンタルピー緩和に基づく吸熱ピークを 0.5 ~ 2.0 J / g の範囲に調整することを含む磁気記録媒体の製造方法。

[4] 前記熱処理は、前記塗布層のガラス転移温度より 5 ~ 30 低い温度で行われる [3] に記載の磁気記録媒体の製造方法。

[5] 前記塗布層のガラス転移温度は 70 ~ 95 の範囲である [3] または [4] に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、寸度安定性に優れた磁気記録媒体を提供することができる。さらには、工程で粘着による切断が発生し難く、結果として得率を高めることができることから、信頼性に優れた磁気記録媒体を安価で提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

【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、非磁性粉末と結合剤とを含む非磁性層と強磁性粉末と結合剤とを含む磁性層とをこの順に含む塗布層を有する磁気記録媒体である。前記非磁性支持体は、ポリエステルと、該ポリエステルと相溶性を有するポリマーとを混合および／または共重合させて得られた樹脂を主成分とし、ガラス転移温度が 80 以上 125 未満であって、かつエンタルピー緩和に基づく吸熱ピークは 0.5 ~ 2.0 J / g の範囲である。

以下に、本発明の磁気記録媒体について説明する。

【0012】

エンタルピー緩和に基づく吸熱ピーク

本発明の磁気記録媒体において、非磁性支持体のエンタルピー緩和に基づく吸熱ピークは 0.5 ~ 2.0 J / g の範囲である。前記吸熱ピークとは、非磁性支持体におけるアモルファス部に起因するエンタルピー緩和に基づく吸熱量（以下、エンタルピー緩和量（H）とも呼ぶ）を意味する。このアモルファス部に起因するエンタルピー緩和は、下記の理由等によって起こるものである。即ち、非磁性支持体を構成する高分子物質等のアモルファス部はガラス転移温度以上で液体状態である。液体状態からこれらの物質を急冷するとガラス転移温度までは、平衡状態を保ちつつエンタルピーが減少する。そして、これらの物質の温度がそのガラス転移温度を下回ると液体状態であったアモルファス部に相変化が生じてその粘性が急激に増大する。そのため、アモルファス部を構成する高分子物質などのセグメントの運動性が減少する。その結果、アモルファス部のエンタルピーの減少が

10

20

30

40

50

、この冷却の温度降下に追従できず、アモルファス部は非平衡状態のまま変化する。このようにガラス転移温度以下に急冷された高分子物質などは非平衡状態となり、平衡状態に比して過剰なエンタルピーを有していることになる。そして、この過剰エンタルピーを有する物質は、徐々にアモルファス部が非平衡状態から平衡ガラス状態に変化して過剰のエンタルピーを放出する。

【0013】

そこで、非磁性支持体にエンタルピー緩和を生じさせるために熱処理を行うことで、液体状態から平衡ガラス状態への変化の過程を促進して安定化が早く実現される。そして、この状態にある物質を、そのガラス転移温度よりも低い温度から徐々に昇温させていくと、ガラス転移温度においてアモルファス部に起因するエンタルピー緩和に基づく吸熱が起こり、高分子物質などのアモルファス部は平衡ガラス状態から液体状態に相変化する。

10

【0014】

以上の説明から明らかなように、このエンタルピー緩和は、アモルファス部が非平衡状態から平衡状態に変化することに起因するエンタルピーの減少量、引いては上記熱処理の程度と相関関係があり、熱処理の程度が大きいほどエンタルピー緩和量(H)は大きくなる。

【0015】

エンタルピー緩和量(H)の値が0.5J/gに満たないと、ガラス状態の非平衡度が大きく、非磁性支持体の寸度安定性が磁気記録媒体用の非磁性支持体として用いるには不十分である。また、エンタルピー緩和量(H)が2.0J/gを超えると、延伸により高めた配向度が低下する等の問題が生じる。前記エンタルピー緩和量は、好ましくは0.6J/g以上1.8J/g以下であり、より好ましくは0.7J/g以上1.6J/g以下である。エンタルピー緩和量を上記範囲とするための熱処理の詳細は後述する。

20

【0016】

非磁性支持体

本発明の磁気記録媒体において、非磁性支持体は、ポリエステルと、該ポリエステルと相溶性を有するポリマーとを混合および/または共重合させて得られた樹脂を主成分とし、ガラス転移温度が80以上125未満である。前述のように、ポリエステルと該ポリエステルと相溶性を有するポリマーとを混合および/または共重合させて得られた樹脂からガラス転移温度が80以上125未満の非磁性支持体を作製することにより、ポリエステルの利点を活かしつつ、エンタルピー緩和のための熱処理時の媒体の張り付きを抑えることができる。

30

【0017】

前述のように、非磁性支持体のガラス転移温度が125以上では、エンタルピー緩和のための熱処理時に張り付きが生じるという問題がある。また、ガラス転移温度がきわめて高くなると、工程で切断が発生しやすく得率が低下する。一方、ガラス転移温度が80未満では、非磁性支持体として強度が不十分であり、またエンタルピー緩和を起こすための熱処理時間が長時間となり生産性が著しく低下する。前記ガラス転移温度は、好ましくは85~123、より好ましくは90~120である。

40

【0018】

本発明における「ガラス転移温度」とは、以下の方法によって測定された値をいうものとする。なお、「塗布層のガラス転移温度」とは、非磁性支持体の磁性層側表面に位置する層としてのガラス転移温度であり、非磁性支持体上に非磁性層と磁性層を有する場合は両層を含めた塗布層、更に下塗り層を含む場合は下塗り層も含む塗布層のガラス転移温度を意味する。

T A I n s t r u m e n t s 社製温度変調示差走査熱量計(T M D S C) Q 1 0 0 を使用して、サンプルをアルミ製パンに均一に入れクランプする。サンプルを試料室にセットし昇温速度5/m i n、温度変調周期30秒、温度変調振幅0.5で室温から300まで測定する。得られた温度-リバースヒートフロー曲線の段差の中間点をガラス転移温度(T_g)とする。

50

【0019】

前記非磁性支持体は、ポリエステルと、該ポリエステルと相溶性を有するポリマーとを混合および／または共重合させて得られた樹脂を主成分とする。ここで「主成分とする」とは、非磁性支持体において50質量%以上を前記樹脂が占めることをいう。

例えば、ポリエチレンナフタレートのガラス転移温度は、前記方法により測定すると127となる。ポリエチレンナフタレート等のポリエステルに対し、構造が類似し、互いに相溶するポリマーをブレンド（混合または共重合）することによってガラス転移温度を下げるができる。ガラス転移温度を低下させようとするポリマーがポリエチレンナフタレート（ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールの共重合体）であれば、例えば、ナフタレンジカルボン酸とプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレンジグリコール等の鎖長の異なるジオールを組み合わせるか、ナフタレン環に水酸基とカルボキシ基を有するたとえば6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸とヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ-4'-カルボキシビフェニル等の単独または共重合体を混合することによって得ができる。前記樹脂の合成方法については、後述の実施例を参照できる。

10

【0020】

後述するようにエンタルピー緩和のための熱処理は、非磁性支持体のガラス転移温度より低温で行われる。非磁性支持体のガラス転移温度は、非磁性層と磁性層を含む塗布層のガラス転移温度より5～40高いことが好ましく、10～35高いことが更に好ましい。これは、エンタルピー緩和のための熱処理温度が、前記塗布層のガラス転移温度近傍となることを回避するためである。前記塗布層のガラス転移温度としては、70～95が好ましく、75～90であることが更に好ましく、80～90であることが特に好ましい。ガラス転移温度が前記範囲内であれば、エンタルピー緩和のための熱処理で軟化しにくく、カレンダー成形性も良好であり、また、ロール状での熱処理時にバックコート層突起の写りが生じにくい。

20

以下に、本発明の磁気記録媒体について、更に詳細に説明する。

【0021】

I. 非磁性支持体

非磁性支持体を構成する樹脂の詳細は、先に説明した通りである。非磁性支持体を調製する方法は、特に限定されないが、長手方向、幅方向の力学的強度を調整することが好ましい。具体的には上述した樹脂をフィルム状に形成（製膜）する際に、長手方向、幅方向を適度に延伸する方法を用いることが好ましい。本発明で用いる支持体のヤング率は長手方向、横方向ともに4.4～15GPa、好ましくは5.5～11GPaであることが好ましく、長手方向、横方向のヤング率はそれぞれ異なっていてもよい。長手方向、幅方向の力学的強度を調整するには未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向させる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法を用いることができる。最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行なう逐次二軸延伸法を用い、長手方向の延伸を3段階以上に分けて、縦延伸温度80～180、縦延伸倍率3.0倍～6.0倍、縦延伸速度5,000%/分～50,000%/分の範囲で行なうのが好ましく例示される。幅方向の延伸方法としてはテンターを用いる方法が好ましく、延伸温度はフィルムのガラス転移温度(Tg)～Tg+100、幅方向延伸倍率は場合により縦倍率より大きく3.2倍～7.0倍、幅方向の延伸速度1,000%/分～20,000%/分の範囲で行なうのが好ましい。さらに必要に応じて、再縦延伸、再横延伸を行ってもよい。延伸条件である延伸倍率、延伸温度は、分子配向条件に大きく影響するので、二軸配向フィルムを得るためにこれらの条件を適切に選ぶことが好ましい。

30

【0022】

次にこの二軸配向フィルムを熱処理することが好ましい。この場合の熱処理温度は冷結晶化温度(Tc)+40～Tc+100で、時間は0.5秒～60秒の範囲が好適である。この熱処理条件によって、また熱処理後常温に戻す際の工程温度条件等により、ガラス転移温度や熱収縮量が変化するので、ここでもこれらの条件を適切に選ぶことが好まし

40

50

い。

【0023】

このようにして得られた二軸配向フィルムに対して熱処理を行い、その熱処理条件を適切なものとすることで、非磁性支持体にエンタルピー緩和を行い、所望のエンタルピー緩和量を有する非磁性層を得ることができる。熱処理の温度は、二軸配向フィルムを構成する材料のガラス転移温度(T_g)よりも1~40低い温度とすることが好ましく、より好ましくは1~30、更に好ましくは1~20低い温度である。また、塗布層の粘着による張り付き防止のために、塗布層のガラス転移温度より5~30低い温度とすることが好ましい。なお、熱処理温度が低すぎると熱処理時間が長くなり過ぎ、一方、熱処理の温度がガラス転移点よりも高いと、主鎖のミクロプラウン運動が大きくなりすぎることによりエンタルピー緩和が進まない。

10

【0024】

上記熱処理の時間は、例えば1時間~14日であり、好ましくは5時間~7日、更に好ましくは10時間~50時間である。熱処理の時間が1時間未満では、熱処理の効果が安定して発現せず、14日を超えると、それ以下の処理時間と効果は変わらないが、生産効率上好ましくない。尚、この熱処理の後は室温状態まで徐冷するとさらに好ましい。

【0025】

上記熱処理の方法に特に制限は無く、上記二軸配向フィルムをロールから巻き出した状態、ロールに巻いた状態およびそれらの組み合わせたいずれの状態でも熱処理を行うことができる。生産性の観点から、ロール状に巻いた状態で熱処理することが好ましい。前述のように、本発明によればロール状に巻いた状態での熱処理時に塗布層が張り付くことを回避することができる。

20

【0026】

また、本発明に用いることのできる非磁性支持体の磁性層塗布面側の中心面平均粗さ(J I S B 0 6 6 0 - 1 9 9 8 、 I S O 4 2 8 7 - 1 9 9 7)は、カットオフ値0.25nmにおいて1.8nm以上9nm以下であることが好ましく、2nm以上8nm以下の範囲であることが更に好ましい。支持体の両面の粗さは異なっていてもよい。本発明の磁気記録媒体における非磁性支持体の好ましい厚さとしては3μm以上60μm以下である。また、非磁性支持体は、コロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理等を行ってもよい。

30

【0027】

I I . 磁性体

<強磁性金属粉末(強磁性金属微粉末)>

強磁性粉末としては、強磁性金属粉末を使用することができる。強磁性金属粉末は、高密度磁気記録特性に優れていることが知られており、強磁性金属粉末を使用することにより優れた電磁変換特性を有する磁気記録媒体を得ることができる。本発明の磁気記録媒体の磁性層に使用される強磁性金属粉末の平均長の軸長(以下、平均長軸長と称する)は、例えば20nm以上60nm以下であるが、25nm以上50nm以下であることが好ましく、30nm以上45nm以下であることがさらに好ましい。強磁性金属粉末の平均長軸長が20nm以上であれば、熱揺らぎにより磁気特性の低下を有効に抑えることができる。また、平均長軸長が60nm以下であれば、低ノイズを維持したまま良好なS/Nを得ることができる。

40

【0028】

強磁性金属粉末の平均長の軸径(=平均長軸長)は、透過型電子顕微鏡写真で強磁性金属粉末を撮影し、その写真から強磁性金属粉末の短軸径と長軸径とを直接読みとる方法と画像解析装置カールツァイス製 I B A S S I で透過型電子顕微鏡写真トレースして読みとる方法を併用して得られる値の平均から求めることができる。

【0029】

本発明の磁気記録媒体における磁性層に用いられる強磁性金属粉末としては、Feを主成分とするものであれば、特に限定されないが、-Feを主成分とする強磁性合金粉末

50

が好ましい。これらの強磁性粉末には所定の原子以外に Al、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B等の原子を含んでもかまわない。Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、Bの少なくとも1つが -Fe以外に含まれるものが好ましく、特に、Co、Al、Yが含まれることが好ましい。さらに具体的には、CoがFeに対して10原子%~40原子%、Alが2原子%~20原子%、Yが1原子%~15原子%含まれることが好ましい。

【0030】

上記強磁性金属粉末には後述する分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤等で分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。また、強磁性金属粉末は、少量の水、水酸化物または酸化物を含むものであってもよい。強磁性金属粉末の含水率は0.01~2%とすることが好ましい。結合剤の種類によって強磁性金属粉末の含水率は最適化することが好ましい。強磁性金属粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は通常、6~12であるが、好ましくは7~11である。また強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Sr、NH₄、SO₄、Cl、NO₂、NO₃等の無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましい。各イオンの総和が300 ppm以下程度であれば、特性には影響しない。また、本発明に用いられる強磁性粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。

10

20

【0031】

強磁性金属粉末の結晶子サイズは、例えば8 nm以上20 nm以下であるが、10 nm以上18 nm以下であることが好ましく、12 nm以上16 nm以下であることがさらに好ましい。この結晶子サイズは、X線回折装置(理学電機製 RINT 2000シリーズ)を使用し、線源Cu K 1、管電圧50 kV、管電流300 mAの条件で回折ピークの半値幅からScherrer法により求めた平均値である。

【0032】

強磁性金属粉末のBET法による比表面積(S_{BET})は、30 m²/g以上50 m²/g未満が好ましく、38 m²/g以上48 m²/g以下であることがさらに好ましい。この範囲であれば良好な表面性と低いノイズの両立が可能となる。強磁性金属粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は4~12であるが、好ましくは7~10である。強磁性金属粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物等で表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性金属粉末に対し0.1%~10%であり表面処理を施すと脂肪酸等の潤滑剤の吸着が100 mg/m²以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Sr等の無機イオンを含む場合があるが200 ppm以下であれば特に特性に影響を与える事は少ない。また、本発明に用いられる強磁性金属粉末は、空孔が少ないほうが好ましく、その値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。

30

【0033】

また強磁性金属粉末の形状については、先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、粒状、米粒状または板状いずれでもかまわないが、特に針状の強磁性粉末を使用することが好ましい。針状強磁性金属粉末の場合、針状比は4~12が好ましく、さらに好ましくは5~12である。強磁性金属粉末のHcは、好ましくは159.2 kA/m~238.8 kA/mであり、さらに好ましくは167.2 kA/m~230.8 kA/mである。また、飽和磁束密度は、好ましくは150 T·m~300 T·mであり、さらに好ましくは160 T·m~290 T·mである。またsは、好ましくは140 A·m²/kg~170 A·m²/kgであり、さらに好ましくは145 A·m²/kg~160 A·m²/kgである。

40

【0034】

磁性体自体のSFD(switching field distribution)は

50

小さい方が好ましく、0.8以下であることが好ましい。SFDが0.8以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また磁化反転がシャープでピークシフトが小さくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hc分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、単分散- Fe_2O_3 を使用する、粒子間の焼結を防止する等の方法がある。

【0035】

強磁性金属粉末は、公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。焼結防止処理を行った含水酸化鉄、酸化鉄を水素等の還元性気体で還元してFeまたはFe-Co粒子等を得る方法、複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素等の還元性気体で還元する方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジン等の還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法等である。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理する。含水酸化鉄、酸化鉄を水素等の還元性気体で還元し、酸素含有ガスと不活性ガスの分圧、温度、時間を制御して表面に酸化皮膜を形成する方法が、減磁量が少なく好ましい。

10

【0036】

<強磁性六方晶フェライト粉末>

強磁性粉末としては、強磁性六方晶フェライト粉末を使用することもできる。強磁性六方晶フェライト粉末は、六角状のマグネットプランバイト構造を有し、極めて大きな一軸結晶磁気異方性をもつと共に非常に高い抗磁力（Hc）を有する。このため、強磁性六方晶フェライト粉末を使用した磁気記録媒体は、化学安定性、耐蝕性および耐摩擦性に優れ、かつ、高密度化に伴う磁気スペーシングの減少が可能となり、薄膜化の実現、高C/Nおよび分解能を可能とする。強磁性六方晶フェライト粉末の平均板径は5nm以上40nm以下であることが好ましく、より好ましくは10nm以上38nm以下であり、最も好ましくは15nm以上36nm以下である。

20

【0037】

一般にトラック密度を上げ、かつ、磁気抵抗ヘッドで再生する場合には、低ノイズにする必要があると共に、強磁性六方晶フェライト粉末の平均板径も小さくする必要がある。また磁気スペーシングを減少させる観点からも六方晶フェライトの平均板径はできるだけ小さい方が好ましい。しかし、強磁性六方晶フェライト粉末の平均板径が小さすぎると熱揺らぎにより磁化が不安定になる。このため、本発明の磁気記録媒体の磁性層に使用する強磁性六方晶フェライト粉末の平均板径は、5nm以上であることが好ましい。平均板径が5nm以上であれば、熱揺らぎによる影響も少なく、安定した磁化を得ることができる。一方、強磁性六方晶フェライト粉末の平均板径は、40nm以下であることが好ましい。平均板径が40nm以下であれば、ノイズの増大による電磁変換特性の低下を抑えることができ、特に磁気抵抗（MR）ヘッドで再現する場合に好適である。強磁性六方晶フェライト粉末の平均板径は、透過型電子顕微鏡写真で強磁性六方晶フェライト粉末を撮影し、その写真から強磁性六方晶フェライト粉末の板径を直接読みとる方法と、画像解析装置カールツァイス製IBASSIで透過型電子顕微鏡写真をトレースして読みとる方法とを併用して測定した値の平均値から求めることができる。

30

【0038】

本発明の磁性層に含まれる強磁性六方晶フェライト粉末には、例えば、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等がある。より具体的には、マグネットプランバイト型のバリウムフェライトおよびストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネットプランバイト型フェライト、さらに一部にスピネル相を含有したマグネットプランバイト型のバリウムフェライトおよびストロンチウムフェライト等が挙げられる。その他、所定の原子以外にAl、Si、S, Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nb等の原子を含んでもかまわない。一般には

40

50

、Co-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用できる。また原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

【0039】

強磁性六方晶フェライト粉末の粒子サイズは、上述のように平均板径は、好ましくは5nm~40nm、より好ましくは10nm~38nm、更に好ましくは15nm~36nmである。また平均板厚は、例えば1nm~30nm、好ましくは2nm~25nm、より好ましくは3nm~20nmである。板状比(板径/板厚)は、例えば1~15であり、さらに1~7であることが好ましい。板状比が1~15であれば、磁性層で高充填性を保持しながら充分な配向性が得られ、かつ、粒子間のスタッキングによりノイズ増大を抑えることができる。また、上記粒子サイズの範囲内におけるBET法による比表面積は10~200m²/gである。この比表面積は、概ね粒子板径と板厚からの計算値と符号する。

10

【0040】

強磁性六方晶フェライト粉末の粒子板径・板厚の分布は、通常狭いほど好ましい。粒子板径・板厚を数値化することは困難であるが、粒子TEM写真より500粒子を無作為に測定することで比較できる。粒子板径・板厚の分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと、/平均サイズ=0.1~2.0である。粒子サイズ分布をシャープにするには、粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。例えば、酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。

20

【0041】

六方晶フェライト粒子のHcは、159.2kA/m~238.8kA/mの範囲とすることができるが、好ましくは175.1kA/m~222.9kA/mであり、さらに好ましくは183.1kA/m~214.9kA/mである。但し、ヘッドの飽和磁化(s)が1.4Tを越える場合には159.2kA/m以下にすることが好ましい。Hcは、粒子サイズ(板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。

20

【0042】

六方晶フェライト粒子のsは40~80A·m²/kgであることが好ましい。sは高い方が好ましいが、微粒子になるほど小さくなる傾向がある。sの改良のため、マグネットプランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合することや、含有元素の種類と添加量の選択等がよく知られている。またW型六方晶フェライトを用いることも可能である。磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理剤としては、無機化合物および有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。添加量は磁性体の質量に対して、例えば0.1質量%~10質量%である。磁性体のpHも分散に重要である。通常4~12程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から6~11程度が選択される。磁性体に含まれる水も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが、磁性体の質量に対して通常0.01%~2.0%が選ばれる。

30

【0043】

強磁性六方晶フェライト粉末の製法としては、酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得ガラス結晶化法。バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後100以上で液相加熱した後洗浄・乾燥・粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法。バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し1100以下で処理し、粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法等があるが、本発明は製法を選ばない。強磁性六方晶

40

50

フェライト粉末は、必要に応じ、Al、Si、P またはこれらの酸化物等で表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性粉末に対し 0.1% ~ 10% であり表面処理を施すと脂肪酸等の潤滑剤の吸着が 100 mg / m² 以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性の Na、Ca、Fe、Ni、Sr 等の無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、200 ppm 以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。

【0044】

III. 非磁性粉体

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に結合剤および非磁性粉末を含む非磁性層を有することができる。非磁性層に使用できる非磁性粉体は、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、金属硫化物等が挙げられる。

10

【0045】

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、酸化タンゲステン、ZnO、ZrO₂、SiO₂、Cr₂O₃、化率 90 ~ 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、MgCO₃、CaCO₃、BaCO₃、SrCO₃、BaSO₄、炭化珪素、炭化チタン等が単独または 2 種類以上組み合わせて使用される。好ましいのは - 酸化鉄、酸化チタンである。

【0046】

非磁性粉体の形状は、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 nm ~ 1 μm が好ましく、40 nm ~ 100 nm がさらに好ましい。結晶子サイズが 4 nm ~ 1 μm の範囲であれば、分散が困難になることもなく、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 が好ましいが、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らせることもできる。とりわけ好ましい非磁性粉末の平均粒径は、10 nm ~ 200 nm である。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。

20

【0047】

非磁性粉末の比表面積は、例えば 1 m² / g ~ 100 m² / g であり、好ましくは 5 m² / g ~ 70 m² / g であり、さらに好ましくは 10 m² / g ~ 65 m² / g である。比表面積が 1 m² / g ~ 100 m² / g の範囲内にあれば、好適な表面粗さを有し、かつ、所望の結合剤量で分散できるため好ましい。ジブチルフタレート (DBP) を用いた吸油量は、5 mL / 100 g ~ 100 mL / 100 g、好ましくは 10 mL / 100 g ~ 80 mL / 100 g、さらに好ましくは 20 mL / 100 g ~ 60 mL / 100 g である。比重は 1 ~ 1.2、好ましくは 3 ~ 6 である。タップ密度は 0.05 g / mL ~ 2 g / mL、好ましくは 0.2 g / mL ~ 1.5 g / mL である。タップ密度が 0.05 g / mL ~ 2 g / mL の範囲であれば、飛散する粒子が少なく操作が容易であり、また装置にも固着しにくくなる傾向がある。非磁性粉末の pH は 2 ~ 11 であることが好ましいが、pH は 6 ~ 9 の間が特に好ましい。pH が 2 ~ 11 の範囲にあれば、高温、高湿下または脂肪酸の遊離により摩擦係数が大きくなることはない。非磁性粉末の含水率は、例えば 0.1 質量% ~ 5 質量%、好ましくは 0.2 質量% ~ 3 質量%、さらに好ましくは 0.3 質量% ~ 1.5 質量% である。含水量が 0.1 質量% ~ 5 質量% の範囲であれば、分散も良好で、分散後の塗料粘度も安定するため好ましい。強熱減量は、20 質量% 以下であることが好ましく、強熱減量が小さいものが好ましい。

30

【0048】

また、非磁性粉体が無機粉体である場合には、モース硬度は 4 ~ 10 のものが好ましい。モース硬度が 4 ~ 10 の範囲であれば耐久性を確保することができる。非磁性粉体のステアリン酸吸着量は、好ましくは 1 μmol / m² ~ 20 μmol / m² であり、さらに好ましくは 2 μmol / m² ~ 15 μmol / m² である。非磁性粉体の 25 °C での水への湿潤熱は、200 erg / cm² ~ 600 erg / cm² の範囲にあることが好ましい。また

40

50

、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。100 ~ 400 での表面の水分子の量は1個/100 ~ 10個/100 が適当である。水中での等電点のpHは、3 ~ 9の間にすることが好ましい。これらの非磁性粉末の表面にはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、Sb₂O₃、ZnOで表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂であるが、さらに好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂である。これらは組み合わせて使用してもよいし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いてもよいし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を探ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

10

【0049】

非磁性層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、例えば、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、ZA-G1、戸田工業製DPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPB-550BX、DPN-550RX 石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、MJ-7、-酸化鉄E270、E271、E300、チタン工業製STT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、ティカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、T-600B、T-100F、T-500HD等が挙げられる。堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本エロジル製AS2BM、TiO2P25、宇部興産製100A、500A、チタン工業製Y-LOPおよびそれを焼成したものが挙げられる。特に好ましい非磁性粉体は二酸化チタンと-酸化鉄である。

20

【0050】

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ができる。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。

30

【0051】

I V . 結合剤

磁性層に用いられる結合剤は従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物である。熱可塑性樹脂としては、例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂を挙げることができる。

【0052】

また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等を挙げることができる。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂および反応型樹脂については、いずれも朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。

40

【0053】

また、電子線硬化型樹脂を磁性層に使用すると、塗膜強度が向上し耐久性が改善されるだけでなく、表面が平滑化され電磁変換特性もさらに向上する。

【0054】

以上の樹脂は単独またはこれらを組み合わせた態様で使用することができる。中でもポ

50

リウレタン樹脂を使用することが好ましく、さらには水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのポリプロピレンオキサイド付加物等の環状構造体と、アルキレンオキサイド鎖を有する分子量500～5000のポリオールと、鎖延長剤として環状構造を有する分子量200～500のポリオールと、有機ジイソシアネートとを反応させ、かつ親水性極性基を導入したポリウレタン樹脂、またはコハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族二塩基酸と、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール等のアルキル分岐側鎖を有する環状構造を持たない脂肪族ジオールからなるポリエステルポリオールと、鎖延長剤として2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール等の炭素数が3以上の分岐アルキル側鎖をもつ脂肪族ジオールと、有機ジイソシアネート化合物とを反応させ、かつ親水性極性基を導入したポリウレタン樹脂、またはダイマージオール等の環状構造体と、長鎖アルキル鎖を有するポリオール化合物と、有機ジイソシアネートとを反応させ、かつ親水性極性基を導入したポリウレタン樹脂を使用することが好ましい。

10

【0055】

本発明で使用される極性基含有ポリウレタン樹脂の平均分子量は、5000～10000であることが好ましく、さらには10000～50000であることが好ましい。平均分子量が5000以上であれば、得られる磁性塗膜が脆い等といった物理的強度の低下もなく、磁気記録媒体の耐久性に影響を与えることはないため好ましい。また、分子量が100000以下であれば、溶剤への溶解性が低下することもないため、分散性も良好である。また、所定濃度における塗料粘度も高くなることはないので、作業性が良好で取り扱いも容易となる。

20

【0056】

上記ポリウレタン樹脂に含まれる極性基としては、例えば、-COOM、-SO₃M、-OSO₃M、-P=O(OM)₂、-O-P=O(OM)₂(Mは水素原子またはアルカリ金属塩基)、-OH、-NR₂、-N⁺R₃(Rは炭化水素基)、エポキシ基、-SH、-CN等が挙げられ、これらの極性基の少なくとも1つ以上を共重合または付加反応で導入したものを用いることができる。また、この極性基含有ポリウレタン樹脂がOH基を有する場合、分岐OH基を有することが硬化性、耐久性の面から好ましく、1分子当たり2個～40個の分岐OH基を有することが好ましく、1分子当たり3個～20個有する事さらに好ましい。また、このような極性基の量は、例えば10⁻¹モル/g～10⁻⁸モル/gであり、好ましくは10⁻²モル/g～10⁻⁶モル/gである。

30

【0057】

結合剤の具体例としては、例えば、ユニオンカーバイト製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VR0H、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業製MPR-TA、MPRTA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ製パンデックスト-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスピオン6109、7209、東洋紡製バイロンUR8200、UR8300、UR8700、RV530、RV280、大日精化製ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成製MX5004、三洋化成製サンプレンSP-150、旭化成製サランF310、F210等を挙げることができる。

40

【0058】

磁性層に用いられる結合剤の添加量は、強磁性粉末(強磁性金属粉末または強磁性六方晶フェライト粉末)の質量に対して、例えば5質量%～50質量%の範囲、好ましくは10質量%～30質量%の範囲である。ポリウレタン樹脂を用いる場合は2質量%～20

50

質量%、ポリイソシアネートは2質量%～20質量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合には、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。他の樹脂として塩化ビニル系樹脂を用いる場合には5質量%～30質量%の範囲であることが好ましい。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50～150、好ましくは0～100、破断伸びが100%～2000%、破断応力は0.49 MPa～9.8 MPa、降伏点は0.49 MPa～9.8 MPaが好ましい。

【0059】

本発明の磁気記録媒体は、好ましくは非磁性層および少なくとも一層の磁性層とからなる。したがって、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性等を必要に応じ非磁性層、各磁性層とで変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層で結合剤量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層の結合剤量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、非磁性層の結合剤量を多くして柔軟性を持たせることができる。

10

【0060】

本発明で使用可能なポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を挙げることができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン製コロネートL、コロネートH L、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMRミリオネートMTL、武田薬品製タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル製デスマジュールL、デスマジュールIL、デスマジュールNデスマジュールHL等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組み合わせで各層とも用いることができる。

20

【0061】

V. その他添加剤

磁性層および非磁性層には、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、防黴剤、帯電防止剤、酸化防止剤、溶剤、カーボンブラック等を挙げることができる。

30

【0062】

これら添加剤としては、例えば、二硫化モリブデン、二硫化タンゲステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基を持つシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸等の芳香族環含有有機ホスホン酸およびそのアルカリ金属塩、オクチルホスホン酸等のアルキルホスホン酸およびそのアルカリ金属塩、リン酸フェニル等の芳香族リン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、リン酸オクチル等のリン酸アルキルエステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキルスルホン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ラウリン酸等の炭素数10～24の不飽和結合を含んでも分岐していくても良い一塩基性脂肪酸およびこれらの金属塩、またはステアリン酸ブチル等の炭素数10～24の不飽和結合を含んでも分岐していくてもよく、一塩基性脂肪酸と炭素数2～22の不飽和結合を含んでも分岐していくてもよく、1価～6価アルコール、炭素数12～22の不飽和結合を含んでも分岐していくてもよく、またアルコキシアルコールまたはアルキレンオキサイド重合物のモノアルキルエーテルのいずれか一つとからなるモノ脂

40

50

肪酸エステル、ジ脂肪酸エステルまたは多価脂肪酸エステル、炭素数2～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミン等が使用できる。また、上記炭化水素基以外にも二トロ基およびF、Cl、Br、CF₃、CCl₃、CBr₃等の含ハロゲン炭化水素等炭化水素基以外の基が置換したアルキル基、アリール基、アラルキル基を持つものでもよい。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類、アルキルベタイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。

10

【0063】

これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これら添加剤は必ずしも純粋ではなく主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれても構わない。これらの不純分は30質量%以下が好ましく、さらに好ましくは10質量%以下である。これらの添加物の具体例としては、例えば、日本油脂製：NAA-102、ヒマシ油硬化脂肪酸、NAA-42、カチオンSA、ナイミーンL-201、ノニオンE-208、アノンBF、アノンLG、竹本油脂製：FAL-205、FAL-123、新日本理化製：エヌジエルブル、信越化学製：TA-3、ライオンアーマー製：アーマイドP、ライオン製：デュオミントD0、日清製油製：BA-41G、三洋化成製：プロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400等が挙げられる。

20

【0064】

また、磁性層および非磁性層には、カーボンブラックを混合し表面電気抵抗を下げると共に、所望のマイクロビックース硬度を得ることができる。本発明の磁性層および非磁性層のマイクロビックース硬度は、通常25kg/mm²～60kg/mm²、好ましくはヘッド当りを調整するために、30kg/mm²～50kg/mm²であり、薄膜硬度計（日本電気製HMA-400）を用いて、稜角80度、先端半径0.1μm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。磁性層および非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挙げることができる。

30

【0065】

カーボンブラックの比表面積は5m²/g～500m²/g、DBP吸油量は10mL/100g～400mL/100g、粒子径は5nm～300nm、pHは2～10、含水率は0.1%～10%、タップ密度は0.1g/mL～1g/mLが好ましい。非磁性層に用いることができるカーボンブラックの具体的な例としては、キャボット製BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン製#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業製#3050B、#3150B、#3250B、#3750B、#3950B、#2400B、#2300、#1000、#970B、#950、#900、#850B、#650B、#30、#40、#10B、MA-600、コロンビアカーボン製CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、150、50、40、15、RAVEN-MT-P、アクゾー製ケッテンブラックEC等が挙げられる。

40

【0066】

カーボンブラックを分散剤等で表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用したりしてもかまわない。また、カーボンブラックを磁性層塗布液に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独または組み合わせで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合、磁性体の質量に対して0.1質量%～30質量%で用いることが好ましい

50

。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上等の働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。したがって本発明で使用されるこれらのカーボンブラックは、磁性層および非磁性層でその種類、量、組合わせを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pH等の先に示した諸特性を基に目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは、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。

【0067】

本発明で用いられる有機溶剤としては、公知のものが使用できる。本発明で用いられる有機溶媒は、任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソブロピルアルコール、メチルシクロヘキサンノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソブロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等を使用することができる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は磁性層と非磁性層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてかまわない。非磁性層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサン、ジオキサン等）を用い塗布の安定性を上げる、具体的には上層溶剤組成の算術平均値が非磁性層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15以上の溶剤が50%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8~11であることが好ましい。

【0068】

本発明で使用されるこれらの分散剤、潤滑剤、界面活性剤は、磁性層および/もしくは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。例えば、無論ここに示した例のみに限られるものではないが、分散剤は極性基で吸着または結合する性質を有しており、磁性層では主に強磁性粉末の表面に、また非磁性層では主に非磁性粉末の表面に前記の極性基で吸着または結合し、一度吸着した有機リン化合物は、金属または金属化合物等の表面から脱着し難いと推察される。したがって、本発明の強磁性粉末（強磁性金属粉末および強磁性六方晶フェライト粉末）表面または非磁性粉末表面は、アルキル基、芳香族基等で被覆されたような状態になるので、該強磁性粉末または非磁性粉末の結合剤樹脂成分に対する親和性が向上し、さらに強磁性粉末あるいは非磁性粉末の分散安定性も改善される。また、潤滑剤としては遊離の状態で存在するため非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い、表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を非磁性層で多くして潤滑効果を向上させる等が考えられる。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何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等がある。

【0069】

V I . バックコート層、易接着層

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。このような高い走行耐久性を維持させるた

10

20

30

40

50

めに、非磁性支持体の非磁性層および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料は、研磨剤、帯電防止剤等と結合剤とを有機溶媒に分散させる。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。

【0070】

非磁性支持体表面には、平滑化層および／もしくはバックコート層との接着力向上のため易接着層を設けてもよい。易接着層としては溶剤可溶性の、例えば以下の物質が挙げられる。ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、デンブン、変性デンブン化合物、アルギン酸化合物、カゼイン、ゼラチン、ブルラン、デキストラン、キチン、キトサン、ゴムラッテクス、アラビアゴム、フノリ、天然ガム、デキストリン、変性セルロース樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸系樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリビニルエーテル、ポリマレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、アルキド樹脂等が挙げられる。

【0071】

易接着層は厚さとして $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ であれば特に制限はないが、好ましくは $0.02\text{ }\mu\text{m} \sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ である。上記易接着層で使用される樹脂のガラス転移温度については、 $30 \sim 120$ であることが好ましく、 $40 \sim 80$ であることがより好ましい。 30 以上であれば端面でのプロッキングを生じることもなく、また、 120 以下であれば易接着層内の内部応力を緩和することができ、かつ、密着力にも優れている。

【0072】

VII. 層構成

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の少なくとも一方の面に、少なくとも2層の塗膜、すなわち、非磁性層とこの非磁性層上に磁性層とが設けられており、前記の磁性層は必要に応じて二層以上の層としてもよい。また、非磁性支持体の反対側の面には、必要に応じてバックコート層が設けられる。また、本発明の磁気記録媒体は、磁性層上に潤滑剤塗膜や磁性層保護用の各種塗膜等を必要に応じて設けてもよい。また、非磁性支持体と非磁性層との間には、塗膜と非磁性支持体との接着性の向上等を目的として、下塗り層（易接着層）を設けることができる。

【0073】

本発明の磁気記録媒体は、非磁性層および磁性層を非磁性支持体の一方の面に有すればよいが、両面に設けることもできる。非磁性層（下層）と磁性層（上層）とは、下層を塗布後、下層が湿潤状態のうちでも、乾燥した後にでも上層磁性層を設けることができる。生産得率の点から同時、または逐次湿潤塗布が好ましいが、ディスク状の場合は乾燥後塗布でも充分使用できる。本発明の重層構成で同時、または逐次湿潤塗布では上層／下層が同時に形成できるため、カレンダー工程等の表面処理工程を有効に活用でき、超薄層でも上層磁性層の表面粗さを良化できる。

【0074】

本発明の磁気記録媒体の厚さ構成は、非磁性支持体の好ましい厚さが $3\text{ }\mu\text{m} \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ である。コンピューターテープの非磁性支持体は、一般に $3.5\text{ }\mu\text{m} \sim 7.5\text{ }\mu\text{m}$ （好ましくは $3\text{ }\mu\text{m} \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ ）の範囲の厚さのものが使用される。また、非磁性支持体と非磁性層または磁性層の間に下塗り層を設けた場合、下塗り層の厚さは、例えば $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02\text{ }\mu\text{m} \sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ である。また、非磁性支持体の非磁性層および磁性層が設けられた面とは反対側の面に設けられたバックコート層の厚さは、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m} \sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0075】

10

20

30

40

50

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 10 nm ~ 100 nm であり、好ましくは 20 nm ~ 80 nm であり、さらに好ましくは 30 nm ~ 80 nm 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。

【0076】

非磁性層の厚さは、例えば 0.02 μm ~ 3.0 μm であり、0.05 μm ~ 2.5 μm であることが好ましく、0.1 μm ~ 2.0 μm 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 10 T · m (100 G) 以下または抗磁力が 7.96 kA / m (100 Oe) 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。

10

【0077】

V I I I . 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 T · m ~ 300 T · m であることが好ましい。また磁性層の H_c は、例えば 143.3 kA / m ~ 318.4 kA / m であるが、好ましくは 159.2 kA / m ~ 278.6 kA / m 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、さらに好ましくは 0.2 以下である。

20

【0078】

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 ~ 40 、湿度 0 ~ 95 % の範囲において 0.5 以下であり、好ましくは 0.3 以下である。また、表面固有抵抗は、好ましくは磁性面 10^4 ~ 10^{12} / sq 、帯電位は -500 V ~ +500 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 GPa ~ 19.6 GPa 、破断強度は、好ましくは 98 MPa ~ 686 MPa 、磁気記録媒体の弾性率は、面内各方向で好ましくは 0.98 GPa ~ 14.7 GPa 、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 0.2 % 以下である。

30

【0079】

磁性層と非磁性層を含む塗布層のガラス転移温度については、先に説明した通りである。また、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 50 ~ 180 が好ましく、非磁性層のそれは 0 ~ 180 が好ましい。損失弾性率は 1×10^7 Pa ~ 8×10^8 Pa 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。

40

【0080】

磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは 100 mg / m² 以下、さらに好ましくは 10 mg / m² 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良い場合がある。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走行耐久性は好ましいことが多い。

【0081】

磁性層の最大高さ SR_{max} は、0.5 μm 以下、十点平均粗さ SR_z は 0.3 μm 以下、中心面山高さ SR_p は 0.3 μm 以下、中心面谷深さ SR_v は 0.3 μm 以下、中心面面積率 SS_r は 20 % ~ 80 % 、平均波長 S_a は 5 μm ~ 300 μm が好ましい。これ

50

らは支持体のフィラーによる表面性のコントロールやカレンダー処理のロール表面形状等で容易にコントロールすることができる。カールは±3mm以内とすることが好ましい。

【0082】

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。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久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良くすることができる。

【0083】

[磁気記録媒体の製造方法]

更に本発明は、非磁性支持体上に、非磁性粉末と結合剤とを含む非磁性層と強磁性粉末と結合剤とを含む磁性層とをこの順に含む塗布層を有する磁気記録媒体の製造方法に関する。ここえ、前記非磁性支持体は、ポリエステルと、該ポリエステルと相溶性を有するポリマーとを混合および/または共重合させて得られた樹脂を主成分とし、かつガラス転移温度が80以上125未満であり、前記塗布層形成後の磁気記録媒体に対して熱処理を施すことにより、前記非磁性支持体のエンタルピー緩和に基づく吸熱ピークを0.5~2.0J/gの範囲に調整する。

本発明の磁気記録媒体の製造方法における非磁性支持体およびエンタルピー緩和調整のための熱処理等の詳細は、先に説明した通りである。前記方法により、本発明の磁気記録媒体を得ることができる。

以下に、本発明の磁気記録媒体の製造方法の具体的な態様を説明する。但し、本発明は下記態様に限定されるものではない。

【0084】

磁性層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に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上に分かれているかもわないのである。本発明で用いられる六方晶フェライト強磁性粉体または強磁性金属粉末、非磁性粉体、結合剤、カーボンブラック、研磨材、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤等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。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を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、エクストルーダ等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磁性粉末または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部(但し、全結合剤の30%以上が好ましい)および磁性体10質量部に対し、例えば15質量部~500質量部の範囲で混練処理される。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、磁性層用液および非磁性層用液を分散させるには、ガラスピーブズを用いることができる。このようなガラスピーブズは、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。

【0085】

本発明の磁気記録媒体の製造方法では、例えば、走行下にある非磁性支持体の表面に磁性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。ここで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。上記磁性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、押し出しコート、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、スプレイコート、スピンドル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。

【0086】

10

20

30

40

50

磁性層塗布液の塗布層は、磁気テープの場合、磁性層塗布液の塗布層中に含まれる強磁性粉末にコバルト磁石やソレノイドを用いて長手方向に磁場配向処理を施す。ディスクの場合、配向装置を用いず無配向でも十分に等方的な配向性が得られることがあるが、コバルト磁石を斜めに交互に配置すること、ソレノイドで交流磁場を印加する等公知のランダム配向装置を用いることが好ましい。等方的な配向とは強磁性金属微粉末の場合、一般的には面内2次元ランダムが好ましいが、垂直成分をもたせて3次元ランダムとすることもできる。六方晶フェライトの場合は一般的に面内および垂直方向の3次元ランダムになりやすいが、面内2次元ランダムとすることも可能である。また異極対向磁石等公知の方法を用い、垂直配向とすることで円周方向に等方的な磁気特性を付与することもできる。特に高密度記録を行う場合は垂直配向が好ましい。また、スピンドルコートを用いて円周配向することもできる。

10

【0087】

乾燥風の温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置を制御できる様にすることが好ましく、塗布速度は20m/min～1000m/min、乾燥風の温度は60以上が好ましい、また磁石ゾーンに入る前に適度の予備乾燥を行うこともできる。

【0088】

乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施す。表面平滑化処理には、例えばスープーカレンダーロール等が利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。本発明の磁気記録媒体は極めて優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。その方法として、例えば上述したような強磁性粉末と結合剤とを選んで形成した磁性層に上記カレンダー処理を施すことにより行われる。カレンダー処理条件としては、カレンダーロールの温度は、例えば60～100の範囲、好ましくは70～100の範囲、特に好ましくは80～100の範囲であり、線圧は、例えば98kN/m～490kN/mの範囲であり、好ましくは196kN/m～441kN/mの範囲であり、特に好ましくは294kN/m～392kN/mの範囲である。

20

【0089】

熱収縮率低減手段として、低テンションでハンドリングしながらウェッピング状で熱処理する方法と、バルクまたはカセットに組み込んだ状態等テープが積層した形態で熱処理する方法（サーモ処理法）があり、両者を利用できる。高出力と低ノイズの磁気記録媒体を供給する観点からはサーモ処理法が好ましい。

30

【0090】

得られた磁気記録媒体は、裁断機等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。

【0091】

図1に本発明に係る磁気記録媒体の製造方法を説明するための製造工程10を示す。前記非磁性支持体として先に説明した非磁性支持体フィルム（以下、フィルムと称する）11を用いる。このフィルム11に、非磁性層および磁性層をこの順にフィルム11上に形成するためにそれぞれの塗料液を塗布する塗布工程12を行う。なお、塗布工程12では非磁性層塗料液と磁性層塗料液とを同時に塗布しても良いし、逐次塗布しても良い。

40

【0092】

さらに、塗料液が湿潤状態のときに磁場配向工程13を行うことが配向しやすさの点で好ましい。磁場は、0.1T・m以上1.0T・m以下の範囲であることが好ましい。そして、乾燥工程14により、前記各塗料液を乾燥させる。その後に、各層が形成されているフィルム11をカレンダー処理するカレンダー処理工程15を行う。その後、ロール状に巻いた磁気記録媒体原反に対し、熱緩和工程16を行う。熱緩和工程16では、前述のように、フィルムのガラス転移温度より低温の温度調整を行う。また、熱緩和時間は前述

50

のように、1時間以上14日間以下とすることが好ましい。その後に、磁気記録媒体原反をスリットし、磁気テープ17を得ることが好ましい。前述のカレンダー処理工程15を行うことでその表面が平滑化されている磁気テープ17を得ることができる。

【0093】

なお、本発明に係る製造工程10の各工程12～17は、その全てを常に行う必要は無く適宜省略できる。また、他の工程を行うこともできる。例えば、本発明において、前記何れかの工程中で、フィルム11の磁性層などが形成されない面の反対面側にバックコート層を設けることが、磁気テープ17のハンドリング性を向上させるために好ましい。

【0094】

前述のように、本発明によれば、ロール状で熱処理する際、粘着による張り付きを起こすことを回避することができる。但し、本発明において、熱緩和工程16は、各層を形成後のみに行う様に限定されるものではなく、非磁性層、磁性層およびバックコート層の少なくとも何れか一層を形成した後にそれぞれ熱緩和工程16を行ってもよい。

【0095】

図2に本発明に係る磁気記録媒体の一例である磁気テープ17の断面概略図を示す。熱緩和処理がなされているフィルム11の一の面側に非磁性層31、磁性層32が形成されている。また、各層31、32が形成されているフィルム11の反対面にはバックコート層33が形成されている。

【実施例】

【0096】

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、ここに示す成分、割合、操作、順序等は本発明の精神から逸脱しない範囲で変更し得るものであり、下記の実施例に制限されるべきものではない。また、実施例中の「部」特に示さない限り質量部を示す。

【0097】

以下に、実施例および比較例で非磁性支持体として使用したフィルムの調製例を示す。また、下記略称の詳細は、以下の通りである。

PEN：ポリエチレン-2,6-ナフタレート

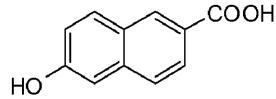
N D C A : 2,6-ナフタレンジカルボン酸

P P G : プロピレングリコール

N D C A - P P G : 2,6-ナフタレンジカルボン酸とプロピレングリコールからなるポリエステル

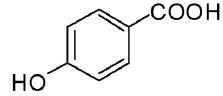
H N C A : 6-ヒドロキシ-2-ナフト酸

【化1】



P H B A : パラヒドロキシ安息香酸

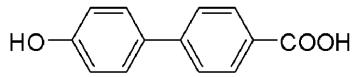
【化2】



H N C A + P H B A : 6-ヒドロキシ-2-ナフト酸とパラヒドロキシ安息香酸からなるポリエステル

P H B C : 4'-ヒドロキシビフェニル-4-カルボン酸

【化3】



10

20

30

40

50

H N C A + P H B C : 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフト工酸と 4 ' - ヒドロキシビフェニル - 4 - カルボン酸からなるポリエステル

【 0 0 9 8 】

(調整例 1)

ポリエチレンナフタレート (P E N) の合成

ナフタレンジカルボン酸 (N D C A) 1 モルに対してエチレングリコールを 1 . 6 モルの割合で仕込み、 260 で 2 時間反応を行い、ビスヒドロキシエチルナフタレートを主成分とするオリゴマーを生成した。その後、触媒として三酸化アンチモンをナフタレンジカルボン酸のモル数に対して 120 ppm 添加し、減圧下、 280 で 4 時間反応を行い、取り出し口から溶融ポリマーをストランド状に押し出し、冷却してカットし P E N ペレットとした。

【 0 0 9 9 】

ポリプロピレンナフタレート (N D C A - P P G) の合成

上記 P E N と同様の方法でエチレングリコールの代わりにプロピレングリコール (P P G) を使用し、ポリプロピレンナフタレートの N D C A - P P G ペレットを得た。

このように得られた P E N ペレット 90 部および N D C A - P P G ペレットを 10 部混合し、 80 で 10 時間乾燥後、押出機に投入し、 275 で加熱溶融した後、 T ダイのダイオリフィスからシート状に押し出し、表面温度 10 の冷却ドラムに巻きつけて冷却し、厚さ 70 μm の未延伸フィルムを調製した。次に、未延伸フィルムを延伸温度 90 で縦方向に 3 . 3 倍ロール延伸した後、テンターで横方向に 4 . 2 倍延伸し、次いで 5 % の弛緩率で、 230 で熱処理し、厚さ 5 μm のフィルムを得た。

【 0 1 0 0 】

(調整例 2 ~ 4)

調整例 1 の P E N ペレットおよび N D C A - P P G ペレットの混合比を表 1 . に示すように変更し、実施例 2 ~ 4 で使用するフィルムを得た。

【 0 1 0 1 】

(調整例 5)

6 - ヒドロキシ - 2 - ナフト工酸とパラヒドロキシ安息香酸からなるポリエステル (H N C A + P H B A)

6 - ヒドロキシ - 2 - ナフト工酸 (H N C A) 1 モルに対し、パラヒドロキシ安息香酸 (P H B A) 0 . 6 モルの割合で仕込み、触媒として三酸化アンチモンを H N C A のモル数に対して 110 ppm 添加し、減圧下、 300 で 4 時間反応を行い、取り出し口から溶融ポリマーをストランド状に押し出し、冷却してカットし H N C A + P H B A ペレットとした。

調整例 1 の N D C A - P P G ペレットを H N C A + P H B A に変更し、 P E N ペレットとの混合比は表 1 . に示すように変更し、実施例 5 で使用するフィルムを得た。

【 0 1 0 2 】

(調整例 6)

6 - ヒドロキシ - 2 - ナフト工酸と 4 ' - ヒドロキシビフェニル - 4 - カルボン酸からなるポリエステル (H N C A + P H B C)

6 - ヒドロキシ - 2 - ナフト工酸 (H N C A) 1 モルに対し、 4 ' - ヒドロキシビフェニル - 4 - カルボン酸 (P H B C) 0 . 6 モルの割合で仕込み、触媒として三酸化アンチモンを H N C A のモル数に対して 100 ppm 添加し、減圧下、 310 で 4 時間反応を行い、取り出し口から溶融ポリマーをストランド状に押し出し、冷却してカットし H N C A + P H B C ペレットとした。

調整例 5 の H N C A + P H B A ペレットを上記で得られた H N C A + P H B C に変更し、 P E N ペレットとの混合比は表 1 . に示すように変更し、実施例 6 で使用するフィルムを得た。

【 0 1 0 3 】

(実施例 1)

10

20

30

40

50

磁性層塗料液の調製

強磁性板状六方晶フェライト粉末	100部
組成(モル比) : Ba / Fe / Co / Zn = 1 / 11 / 0.2 / 0.8	
抗磁力(Hc) : 207 kA/m (2800 Oe)	
板径 : 25nm	
板状比 : 3	
BET比表面積 : 48 m ² / g	
飽和磁化(s) : 58 A · m ² / kg (58 emu / g)	
ポリウレタン樹脂	12部
分岐側鎖含有ポリエステルポリオール / ジフェニルメタンジイソシアネート系、	10
親水性極性基 : -SO ₃ Na = 70 eq / ton 含有	
フェニルホスホン酸	3部
-Al ₂ O ₃ (粒子サイズ 0.15 μm)	2部
カーボンブラック (粒子サイズ 20nm)	2部
シクロヘキサン	110部
メチルエチルケトン	100部
トルエン	100部
ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	1部

【0104】

20

非磁性層用塗料液の調製

非磁性無機質粉体	80部
- 酸化鉄	
表面処理剤 : Al ₂ O ₃ , SiO ₂	
長軸径 : 0.15 μm	
タップ密度 : 0.8 g / ml	
針状比 : 7	
BET比表面積 : 52 m ² / g	
pH 8	
DBP吸油量 : 33 g / 100 g	30
カーボンブラック	20部
DBP吸油量 : 120 ml / 100 g	
pH : 8	
BET比表面積 : 250 m ² / g	
揮発分 : 1.5%	
ポリウレタン樹脂	12部
分岐側鎖含有ポリエステルポリオール / ジフェニルメタンジイソシアネート系、	
親水性極性基 : -SO ₃ Na = 70 eq / ton 含有	
塩化ビニル系樹脂	6部
親水性極性基 : -SO ₃ Na = 60 eq / ton 含有	40
フェニルホスホン酸	3部
-Al ₂ O ₃ (平均粒径 0.2 μm)	1部
シクロヘキサン	140部
メチルエチルケトン	170部
ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	1部

【0105】

40

上記磁性層塗布液の組成物および非磁性層塗布液の組成物のそれぞれについて、各成分をオーブンニーダで60分間混練した後、サンドミルで120分間分散した。得られた分散液に3官能性低分子量ポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン製コロネット30

50

41)を6部加え、更に20分間攪拌混合した後、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性層塗布液および非磁性層塗布液を調製した。さらに上記非磁性層塗布液を乾燥後の厚さが1.0μmになるように塗布し、次いでその直後に上記磁性層塗布液を乾燥後の厚さが0.1μmになるように、調整例1で作製したフィルム支持体上に同時重層塗布した。このとき、両層がまだ湿潤状態にあるうちに300T·m(3000ガウス)の磁石で磁場配向を行い、さらに乾燥した後に金属ロールのみから構成される7段のカレンダで速度120m/min、線圧300kg/cm、温度90で表面平滑化処理を行った後、表1に示す温度および時間で加熱処理(熱緩和工程)を行い、1/2インチ幅にスリットし磁気テープを作製した。

【0106】

10

(実施例2～6)

非磁性支持体を表1に示した通りに変更し、表1に示す温度および時間で加熱処理を実施し、非磁性層塗布液中のポリウレタン樹脂、塩化ビニル系樹脂および硬化剤(ポリイソシアネート化合物)の添加量を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様の方法で磁気テープを作製した。

【0107】

(比較例1、2)

非磁性支持体を表1に示した通りに変更し、表1に示す温度および時間で加熱処理を実施し、非磁性層塗布液中のポリウレタン樹脂、塩化ビニル系樹脂および硬化剤(ポリイソシアネート化合物)の添加量を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様の方法で磁気テープを作製した。

【0108】

20

測定法

1. ガラス転移温度(Tg)およびエンタルピー緩和量(ΔH)の測定

TA Instruments社製温度変調示差走査熱量計(TMDSC)Q100を使用して、サンプルをアルミ製パンに均一に入れクランプした。サンプルを試料室にセットし昇温速度5 /min、温度変調周期30秒、温度変調振幅0.5で室温から300

まで測定する。得られた温度-リバースヒートフロー曲線の段差の中間点をガラス転移温度(Tg)とし、温度-ノンリバーシブルヒートフロー曲線のTg付近のピーク面積をエンタルピー緩和量(ΔH)として求めた。磁性層側塗布層については、塗布層を支持体から剥離して測定した。

2. ロール外観および粘着レベルの測定

熱緩和工程後に室温まで徐冷したロールの外観を目視で判断した。盛り上がりなどが発生したものを×とし、若干凹凸が見られたが実用上問題ないレベルのものを○、熱処理前と同じ場合を△とした。また、次に述べる巻きほぐし時にロール内部にシワ等が発生しているものも×とした。

粘着については、上記徐冷後のロールに10kgf/mテンションを掛けながら、200m/minの速度で巻きほぐした際、問題なく巻きほぐれたものを○、若干粘着音が発生したが実用上問題ないレベルのものを△、切断が生じたものを×とした。

3. クリープ変形量の測定

40

得られたテープに1/2インチあたり1.0Nの荷重を掛け20、20%RHの環境でミツトヨ製レーザースキャンマイクロメータLSM-503Sを用いて初期幅を測定し、40、20%RHの環境で1/2インチあたり1.0Nの荷重を掛け10日間放置した。10日放置後、20、20%RHの環境で1/2インチあたり1.0Nの荷重を掛け、幅を測定し、初期幅に対する幅の変化をppmで表す。

以上の結果を表1に示す。

【0109】

【表1】

	支持体			非磁性層			塗布層T _g			磁性層側			熱処理			エンタルピー緩和量		クリーブ変形量	
	主ポリマー	比率%	副ポリマー略称	比率%	T _g °C	ウレタン部	塩ビ部	硬化剤部	温度°C	時間hr	粘着レベル	ロール外観	時間hr	粘着レベル	ロール外観	J/g	ppm		
実施例1	PEN	90	NDCA-PPG	10	110	12	6	6	90	80	36	○	△	○	△	1.1	60		
実施例2	PEN	80	NDCA-PPG	20	100	12	10	2	80	75	36	△	○	○	○	1.2	55		
実施例3	PEN	70	NDCA-PPG	30	90	12	10	2	80	75	36	△	○	○	○	1.5	50		
実施例4	PEN	60	NDCA-PPG	40	80	18	6	2	75	70	36	△	○	○	○	1.8	50		
実施例5	PEN	70	HNCA+PHBA	30	120	12	10	2	80	70	36	○	○	○	○	0.7	80		
実施例6	PEN	70	HNCA+PHBC	30	115	12	10	2	80	75	36	△	○	○	○	1.2	50		
比較例1	PEN	100	—	0	127	12	10	2	80	90	36	x	x	x	x	1.1	60		
比較例2	PEN	100	—	0	127	18	6	2	70	75	36	x	x	x	x	0.4	120		

【0 1 1 0】

評価結果

表1に示すように、PENに副ポリマーをブレンドすることにより、PENのT_gを低下させることができた。支持体のT_gを低下させることができたため、熱緩和工程の温度を塗布層T_gより下げてもエンタルピー緩和を所望の値とすることことができ、寸度安定性の

高い磁気テープを得ることができた。

これに対し、比較例 1、2 では T_g が 127 の P E N フィルムを支持体として使用したため、良好な寸度安定性が得られるほどエンタルピー緩和を起こすために熱緩和工程の処理温度を塗布層より高温とした比較例 1 では粘着が発生しロール外観が悪化し、熱処理温度を比較的低く抑えた比較例 2 ではエンタルピー緩和を十分に起こすことができず、寸度安定性が低下した。

【産業上の利用可能性】

【0111】

本発明の磁気記録媒体は、長期にわたり高い信頼性が求められるバックアップテープとして好適である。

10

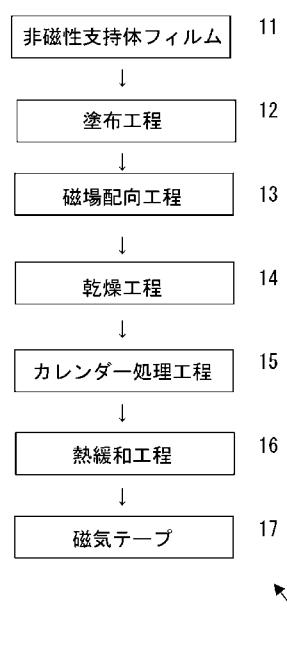
【図面の簡単な説明】

【0112】

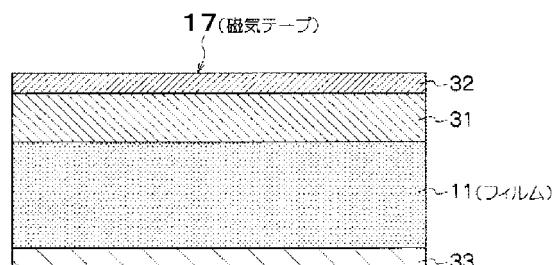
【図 1】本発明の磁気記録媒体の製造方法の一例を示す製造工程図である。

【図 2】本発明の磁気記録媒体の一例の概略断面図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5D112 AA02 AA03 AA05 AA22 BA01 BA09 BB01 GB02