世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5
G11B 5/712

A1

(11) 国際公開番号 WO 95/01637

(43) 国際公開日 1995年1月12日(12.01.95)

(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01030
(22) 国際出願日 1994年6月27日(27. 06. 94)

(30) 優先権データ
特願平5/187293 1993年6月30日(30. 06. 93) JP

(71) 出願人
ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)〔JP/JP〕
〒103 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者
飯田隆志(HANDA, Takashi)
玉井公則(TAMAI, Kiminori)
〒103 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP)
(74) 代理人
弁理士 石井陽一, 外(ISHII, Yoichi et al.)
〒113 東京都文京区湯島3丁目23番1号
天神弥栄興産ビル3F Tokyo, (JP)

(81) 指定国
欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 磁気記録媒体およびその製造方法

(57) Abstract

A magnetic recording medium comprising a non-magnetic support and, formed thereon, a magnetic layer containing a binder and a magnetic powder having the surface mainly comprising carbon and/or iron carbide. The magnetic layer contains an organic dye compound having at least one polar group selected from hydroxyl, carboxyl, sulfo and salts thereof, and the binder contains an amino group and/or an ammonium salt group. This medium is improved in the dispersion of a magnetic coating and also in surface properties, magnetic characteristics, and electromagnetic transduction performance.

(57) 要約

非磁性支持体上に、表面が主として炭素および／または炭化鉄である磁性粉末と、結合剤とを含む磁性層を有し、磁性層に極性基として水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基ならびにこれらの塩のうちの少なくとも1種を有する有機色素化合物を含有し、結合剤としてアミノ基および／またはアンモニウム塩基を含有する。

本発明の磁気記録媒体は、磁性塗料の分散性が向上し、表面性、磁気特性、電磁変換特性が向上する。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GE グルジア
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LT リトアニア
LR リベリア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドバ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
US 米国
UZ ウズベキスタン共和国
VN ヴィエトナム

明　細　書

発明の名称

磁気記録媒体およびその製造方法

技術分野

本発明は、各種磁気テープ等の塗布型の磁気記録媒体とその製造方法に関する。

背景技術

磁気記録媒体に使用する磁性粉末のうち、代表的なものは針状酸化鉄である。しかし、これのみでは磁気記録の高密度化に対処できず、さらに、高保磁力、高飽和磁化の磁性材料が種々開発されている。

例えば、特開昭６０－７１５０９号、特開昭６０－１２４０２３号、特開昭６０－１８４５７６号、特開昭６０－２１１６２５号、特開昭６０－２１２８２１号、特開昭６１－２６９２２５号、特開昭６２－８５４０３号、特開昭６２－８６５３７号および特開昭６２－８６５３１号等では、少なくとも表面が炭化鉄である炭化鉄系磁性粉末が提案されている。また、本発明者らは、特願平３－２７２０５７号で、表面が主として炭素からなる磁性粉末を提案している。これらのものは、高保磁力、高飽和磁化で、導電性、遮光性が良好であるという特徴をもっている。

しかし、これら従来の提案においては、磁性粉末のバインダ中への分散性が考慮されておらず、磁性層の充填度および配向性が不十分である。例えば、上記公報のいくつかでは、分散剤として脂肪酸、例えばラウリン酸やステアリン酸を磁性塗料中に添加しているが、それだけでは充填度、配向性の点で不十分である。

そのため本発明者らは、特願平４－３３８０１６号で、あらかじめ磁性粉末と、必要に応じてアニオン界面活性剤や両性界面活性剤や脂肪酸とを混練分散して前処理し、しかも結合剤としてアミノ基またはアンモニウム塩基を含有する樹脂を用いることで、表面が主として炭素や炭化鉄である磁性粉末の分散性を高める提案をした。しかし、光沢値、表面粗さの点で不十分である。また、長手方向のスジ等の塗布不良が生じやすい。さらには電磁変換特性のさらなる向上も望まれる。

発明の開示

本発明の主たる目的は、表面が主として炭素や炭化鉄である磁性粉末の磁性塗料での分散性を高め、表面性、塗布性、磁気特性、電磁変換特性の向上した磁気記録媒体を提供することにある。

このような目的は下記（１）～（６）の本発明により達成される。

（１）非磁性支持体上に、表面が主として炭素および／または炭化鉄である磁性粉末と、結合剤とを含む磁性層を有し、

前記磁性層に極性基を有する有機色素化合物を含有する磁気記録媒体。

（２）前記極性基が、水酸基、カルボン酸基およびスルホン酸基ならびにこれらの塩のうちの少なくとも１種である上記（１）の磁気記録媒体。

（３）前記磁性粉末１００重量部に対する前記有機色素化合物の含有量が０．５～１０重量部である上記（１）または（２）の磁気記録媒体。

（４）前記結合剤が、アミノ基および／またはアンモニウム塩基を含有する上記（１）～（３）のいずれかの磁気記録媒体。

（５）前記磁性粉末は、表面が主として炭素および／または炭化鉄である磁性粉末をあらかじめ溶剤で混練分散したものである上記（１）～（４）のいずれかの磁気記録媒体。

（６）表面が主として炭素および／または炭化鉄である磁性粉末と、結合剤と、極性基を有する有機色素化合物とを含む磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して、上記（１）～（５）のいずれかの磁気記録媒体を得、磁性層表面の塗布欠陥を改良する磁気記録媒体の製造方法。

発明の作用および効果

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、表面が主として炭素および／または炭化鉄である磁性粉末と、結合剤とを含む磁性層を有し、この磁性層に極性基またはその塩を有する有機色素化合物を含有する。さらに好ましくは結合剤にアミノ基および／またはアンモニウム塩基を含有するものを用いる。

これらを含有する磁性塗料の調製に際して、好ましくは前記磁性粉末をあらかじめ溶剤とともに混練分散させて前処理を行なう。好ましくはこの前処理において、前記有機化合物を混合分散し、前記結合剤を含む磁性塗料とする。

このように調製した磁性塗料は、磁性粉末の分散性にすぐれ、さらに理由は明らかではないが粘性が変化し、降伏値が低下する。この結果、磁性層表面の光沢値が高くなり、表面粗さが小さくなり、表面性が改良される。また、磁性層表面に生じる顕微鏡観察で確認可能な長手方向のスジ等の塗布欠陥による外観不良の発生数が低下し、塗布性が向上する。そして、磁場配向効果が向上して角形比が高くなり、ＲＦ出力等の電磁変換特性が向上するというすぐれた効果が実現する。

降伏値の低下は、表面が主として炭素あるいは炭化鉄である磁性粉末と、前記有機色素化合物とを含有する組み合せにおいて特に顕著に認められるものである。これに対し、通常多用されているＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉあるいはこれらの合金微粉末、γ－

Fe_2O_3、Co含有γ－Fe_2O_3、Fe_3O_4、Co含有Fe_3O_4、CrO_2、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト等の酸化物微粉末等を磁性粉末とし、これに前記有機色素化合物を含有させて調製した磁性塗料ではこのような分散性向上と降伏値低下にもとづくすぐれた効果は得られない。

前記のような有機色素化合物を磁性層に含有させて磁性粉末の分散性を向上させることについては特開昭６０－９８５２５号公報、特開昭６１－２６１８１７号公報、特開昭６２－３４３０号公報等に開示されている。しかし、これらの公報では、前記した通常多用されている金属磁性粉末やその合金あるいは酸化物微粉末等の磁性粉末を用いた例のみが開示されている。そして分散性や分散安定性が向上し、電磁変換特性が改良され、また光沢値も良好となっている。ただし、塗布性の向上については言及されていない。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の磁気記録媒体の磁性層は、表面が主として炭素および／または炭化鉄である磁性粒子を含有する磁性粉末と有機色素化合物と結合剤とを含む。

表面が炭化鉄である磁性粉末は、鉄シアン化合物を硫酸塩、

亜硫酸塩あるいは硫化物と混合し、鉄製反応器中に入れＣＯを導入しつつ加熱還元後冷却して得られる。また、特開昭６０－７１５０９号や特開昭６０－１２４０２３号などに記載されているように、α－ＦｅＯＯＨ（Goethite），β－ＦｅＯＯＨ(Akaganite)，γ－ＦｅＯＯＨ(Lepidocrocite) 等のオキシ水酸化鉄や、α－Fe_2O_3，γ－Fe_2O_3，Fe_3O_4，γ－Fe_2O_3－Fe_3O_4（固溶体）等の酸化鉄を、一酸化炭素や水素と一酸化炭素との混合ガスを用いて還元することによって得られる。

あるいは、これら酸化鉄と、水系コロイド状カーボンブラック粒子サスペンジョンのスラリー状混合物を水素還元、一酸化炭素還元、または水素と一酸化炭素との混合ガス還元によって調製してもよい。これ以外にも鉄シアン化合物としてターンブルー青、ベルリンホワイト等のヘキサシアノ鉄塩、黄血カリ、黄血ソーダ、赤血カリ、赤血ソーダ等のフェロまたはフェリシアン化合物等を用い、添加物として硫酸カリ、硫酸ソーダ、硫酸アンモニウム、硫酸鉄、硫酸水素ソーダ、硫酸水素カリ等の硫酸塩、亜硫酸カリ、亜硫酸ソーダ、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素カリ等の亜硫酸塩、あるいはチオ硫酸ソーダ、チオ硫酸カリ、硫化ソーダ、硫化カリ、硫化鉄、ロダンソーダ、ロダンカリ、イソチオシアン酸ソーダ、イソチオシアン酸カリ等の硫化物を用いることができる。これら加熱還元雰囲気に用いる

気体はＣＯに限らず、CH_4、水性ガス、プロパン等の炭素含有還元性気体を用いてもよい。さらには、純鉄粒子を形成後、上記各種加熱還元処理を行ってもよい。なお、還元に際しては、加熱温度３００～７００℃、加熱時間３０分～１０時間程度とすればよい。

生成される磁性粉としては、ＦｅｎＣにおいて、ｎ≧２、特に２～３のものである。この場合、ｎは整数であって、化学量論組成となる必要はないが、Fe_2C，Fe_5C_2，Fe_3Cが主として生成される。そして、粒子中には濃度勾配があってもかまわず、炭化鉄が表面に存在すれば、必ずしも粒子全域に存在する必要はない。

また、表面が主として炭素である磁性粉末は、上記の炭化鉄粉末を、非酸化性雰囲気、特に窒素等の非酸化性ないし不活性ガス気流下で３００～４００℃にて１２～４８時間熱処理することによって得られる。このように得られた磁性粉末は黒色の粉末であり、炭素を主成分とする表面と、鉄を主成分とする内部コアを有する。粒子内部の鉄は、主としてα－鉄として存在する。そして、酸化鉄を還元して得られる通常の金属磁性粉末と比較して格段と高いσｓを示し、経時特性も良いものとなる。

このような磁性粉末の表面の炭素の存在は、ＳＩＭＳによる解析を行って、Ｃ－Ｃ結合が存在するか否かで判定すればよ

い。α－鉄の存在はＸ線回折（ＸＲＤ）により確認できる。磁性粉末中の炭素の含有量は２０重量％以下、特に５～１５重量％であり、残部は実質的にα－鉄であることが好ましい。このような範囲できわめて高いσｓが得られる。炭素の含有により経時特性が向上するが、炭素含有量が多すぎると、σｓが低下してくる。

以上述べてきた表面が主として炭素あるいは炭化鉄である磁性粉末は、針状形態あるいは粒状形態のものを使用し、磁気記録媒体として用いる用途によって選択されるが、一般に、長径０．１～１μｍ、軸比１～２０のものが好ましい。またビデオ用、オーディオ用等のテープに使用される針状形態は、直径０．１～０．５μｍ、針状比４～１５のものが好ましい。

また、特に、炭素を主成分とする表面を有する磁性粉末のN_2吸着による比表面積（ＢＥＴ値）は２０～７０m^2/gであることが好ましい。そして、その保磁力Ｈｃは、１０００～１８０００e、特に１２００～１６０００eが得られる。そして飽和磁化σｓは１４０emu/g 以上、特に１５０～１７０emu/g が得られる。なお、本発明の磁性粉末の表面には、炭素と炭化鉄とが混在していてもよい。

本発明に用いる磁性粉末には、表面が主として炭素あるいは炭化鉄のものに加え、含有する磁性粉末中の５０重量％以下の範囲でγ－Fe_2O_3、Ｃｏ含有γ－Fe_2O_3、Fe_3

O_4、Co含有Fe_3O_4、CrO_2、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト等の酸化物微粉末や、Fe、Co、Niあるいはこれらの合金微粉末等公知の磁性粉末を併用することができる。

磁性層中の磁性粉末の含有量は、70～95重量%が好ましく、より好ましくは80～90重量%である。含有量が多すぎるとカレンダー加工による表面平滑性の改良が困難になりやすく、少なすぎると磁性層の磁気特性が低下しやすい。

用いる有機色素化合物は極性基をもつもので、極性基としては、水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基等が好ましい。これらの極性基を持ち得る有機色素化合物は、アゾ化合物、例えばβ－ナフトール系、β－オキシナフトエ酸系、β－オキシナフトエ酸アリリド系、アセト酢酸アリリド系、アセト酢酸アミノベンズイミダゾロン系、ピラゾロン系または縮合アゾ系、縮合多環化合物、例えば、フタロシアニン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系またはトリフェニルメタン系、金属錯体化合物、例えば、アゾ系、ニトロソ系およびアゾメチン系、また、これら化合物は金属と錯体を形成していない配位子のままでもよい。または、染付けレーキ化合物、例えば酸性染料レーキ系、塩基性染料レーキ系等である。極性基は上記有機色素化合物に直接結合するか、直

接あるいはカルボン酸アミド、またはスルホン酸アミド等を介して置換されていてもよい炭素数１～２０の飽和もしくは不飽和のアルキレン基またはアリーレン基を介して結合していてもよい。

また、極性基は、１価または２価の金属カチオンや有機アンモニウム等によって塩を形成していてもよい。金属塩の金属としては、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｚｎ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ等である。また、アンモニウム塩としてはアンモニウムの他、脂肪族の第１級～第４級アンモニウムのいずれであってもよい。

このような極性基は、有機色素化合物１分子中に１～５個、特に１～２個含まれていることが好ましい。極性基が少なすぎると分散性が悪化しやすく、極性基が多すぎると磁性粉末表面と結合剤との間の結合を阻害しやすく、やはり分散性が低下しやすい。

また、本発明の磁気記録媒体の磁性層に用いる有機色素化合物は、極性基以外に炭素数１～２０の飽和もしくは不飽和アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、$-OR_1$、$-NR_1R_2$、$-CONR_1R_2$、$-SO_2NR_1R_2$、$-SR_1$、$-CN$、$-NO_2$、$-NR_1COR_2$、$-NR_1SO_2R_2$、$-COOR_3$、$-OCOR_2$（R_1、R_2はH、炭素数１～２０の飽和または不飽和のアルキル基、アリール基、R_3は炭

素数１～２０の飽和または不飽和アルキル基を表わす）等の置換基を有していてもよい。

これらの化合物を１種または２種以上含有させ、さらに表面が主として炭素あるいは炭化鉄である磁性粉末を含有することで、磁性塗料中の磁性粉末の分散性が向上するのみでなく、磁性塗料の粘性が変化し、降伏値が低下するという顕著な効果が得られる。

有機色素化合物の含有量は、磁性粉末１００重量部に対して０．５～１０重量部、さらに好ましくは３～７重量部である。含有量が多すぎると有機色素化合物が磁性層から析出しやすく、磁気ヘッドの目詰まりを起こしやすい。また少なすぎると磁性塗料中の磁性粉末の分散性の向上および降伏値の低下が得られにくい。有機色素化合物は、磁性層中に分散状態で存在し、その径は５nm～２０nm程度である。

本発明では、表面が主として炭素あるいは炭化鉄である磁性粉末の凝集を取り除き、さらに有機色素化合物を磁性粉末に担持させて後述のバインダとの分散性を向上させるために前処理を行なうことが好ましい。すなわち、磁性粉末と、溶剤と、有機色素化合物を必要に応じ１種以上とを例えばボールミル内に投入して、撹拌し、混練分散するか、これらをニーダ等により混練分散すればよい。

前処理に用いる溶剤に特に制限はなく、後述する磁性塗料に

通常用いる有機溶剤の１種または２種以上のいずれであってもよい。ただし、もっとも効果の高いのは、ケトン系および芳香族系であり、特にシクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエンが好適である。これらケトン系、芳香族系の溶剤は２種以上用いてもよく、あるいはこれらの総計が５０重量％以上を占めるように、後述する他の溶剤を混合してもよい。

前処理工程における磁性粉末に対する溶剤の混合量は、磁性粉末１００重量部に対して、２０～５０重量％とすることが好ましい。混合量が多すぎると十分に凝集を取り除くことができず、また少なすぎると粒子が破砕されてしまう。

前処理においては、混練時間１５分～１２時間程度とする。このとき、溶剤は、磁性粉末の表面の少なくとも一部に担持される。この場合、表面を被覆するだけでなく、磁性粉末中に含浸されることもある。有機溶剤は、空気酸化を受けたり、磁性粒子を介して変成され、この変成物が磁性粉末表面を被覆することもある。

このようにして前処理され、溶剤と有機色素化合物とを担持した磁性粉末は、さらに結合剤、無機微粒子、あるいは必要に応じて前記有機色素化合物以外の分散剤、潤滑剤、その他の添加剤等を有機溶剤とともに混練して磁性塗料とする。

結合剤としては、アミノ基あるいはアンモニウム塩基を含有

するものを用いることが好ましい。本発明に用いる結合剤は、アミノ基、あるいはアンモニウム塩基を含むモノマーを共重合したものであっても、アミン等によってアミノ変成あるいはアンモニウム変成したものであってもよい。これらアミノ基あるいはアンモニウム塩基中のNは結合剤樹脂1分子当り特に300～1000ppm程度有するものが好ましい。含有量が多すぎると結合剤どうしの凝集がおこりやすくなり、分散性が低下しやすい。また、少なすぎても良好な分散が得られにくい。

これら官能基としてアミノ基および／またはアンモニウム塩基を含有する樹脂は、数平均分子量1万～20万程度のものが好ましい。樹脂骨格としては、例えば塩化ビニル－（メタ）アクリル酸エステル系共重合体（エポキシ基含有も含む）、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体（カルボン酸含有も含む）、塩化ビニル－ビニルアルコール－酢酸ビニル共重合体（カルボン酸含有も含む）、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル－塩化ビニリデン共重合体、尿素樹脂、ブチラール樹脂、ホルマール樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂等がある。そして、これら樹脂骨格の通常側鎖にアミノ基あるいはアンモニウム基が存在する。

このようなアミノ基あるいはアンモニウム塩基を有する樹脂は、全結合剤中の50重量%以上を占めればよい。そして、本

発明に用いる結合剤は、電子線硬化性、熱可塑性樹脂、熱硬化性もしくは反応型樹脂またはこれらの混合物等いずれであってもよいが、得られる膜強度等から熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂を用いることが好ましい。アミノ基あるいはアンモニウム基を含有しない他の樹脂を併用する場合は、公知の各種樹脂を用いることもできる。なお、磁性層中の結合剤の含有量に特に制限はないが磁性粉末１００重量部に対し、１５～２５重量部とすることが好ましい。

熱硬化性樹脂としては、例えば塩化ビニルー（メタ）アクリル酸エステル系共重合体（エポキシ基含有も含む）、塩化ビニルー酢酸ビニル（カルボン酸含有も含む）、塩化ビニルービニルアルコールー酢酸ビニル（カルボン酸含有も含む）、塩化ビニルー塩化ビニリデン、塩素化塩化ビニル、塩化ビニルーアクリロニトリル、ビニルブチラール、ビニルホルマール等のビニル共重合系樹脂と架橋剤との混合物、ニトロセルロース、セルロースアセトブチレート等の繊維素系樹脂と架橋剤との混合物、ブタジエンーアクリロニトリル等の合成ゴム系と架橋剤との混合物等、さらにはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、ブチラール樹脂、ホルマール樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、アクリル系反応樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシーポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などの縮重

合系の樹脂あるいは高分子量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、メタクリル酸塩共重合体とジ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、低分子量グリコール／高分子量ジオール／トリフェニルメタントリイソシアネートの混合物など、上記の縮重合系樹脂とイソシアネート化合物などの架橋剤との混合物等であって、これらにアミノ基またはアンモニウム塩基を含有させたものが好適である。

結合剤樹脂を硬化する架橋剤としては、各種ポリイソシアナート、特にジイソシアナートを用いることができ、特に、トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、メチレンジイソシアナートの１種以上が好ましい。これらの架橋剤は、結合剤樹脂として含有される水酸基、アミノ基、アンモニウム塩基と結合して樹脂を架橋する。架橋剤の含有量は樹脂１００重量部に対し、１０～３０重量部とすることが好ましい。このような、熱硬化性樹脂を硬化するには、一般に加熱オーブン中で５０～７０℃にて１２～４８時間加熱すればよい。

結合剤としては、電子線硬化型化合物を硬化したもの、すなわち電子線硬化性樹脂を用いたものも好適である。電子線硬化性化合物の具体例としては、ラジカル重合性を有する不飽和二重結合を示すアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエ

ステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等のアミン変性物の不飽和結合等の電子線照射による架橋あるいは重合乾燥する基を熱可塑性樹脂の分子中に含有または導入した樹脂である。その他電子線照射により架橋重合する不飽和二重結合を有する化合物であれば用いることができる。

電子線硬化樹脂に変性できる熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－ビニルアルコール系共重合体、塩化ビニル－アクリル系共重合体、飽和ポリエステルのエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、繊維素誘導体等を挙げることができ、これらを公知の方法によるアクリル変性等を施せばよい。アミノ基やアンモニウム塩基は事前に含有させればよい。

なお、これらの樹脂の数平均分子量は５０００～５００００とするのが好ましい。

磁性塗料中には、磁性層の機械的強度を高めるために、α－Al_2O_3、Cr_2O_3、TiO_2、SiC、α－Fe_2O_3等の無機微粒子を含有させることが好ましい。また、磁性塗料中には、必要に応じ、カーボンブラックや、シリコーンオイル等の潤滑剤、その他の各種添加物を添加してもよい。

また、前記有機色素化合物の他にさらに分散剤として例えば界面活性剤等を併用してもよい。用いる界面活性剤としてはア

ニオン界面活性剤や両性界面活性剤等が好ましい。アニオン界面活性剤としては、親水基としてカルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩、タウリン酸塩、ホスホン酸塩等を有しているものが好ましい。また、両性界面活性剤としては、親水基として、ベタイン、ホスホコリン、アミノ酸、アミノ硫酸エステル、スルホベタイン等を有しているものが好ましい。このような分散剤は、前記前処理において、有機色素化合物と同様に添加してもよい。

磁性塗料に用いる溶剤に特に制限はないが、特にシクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、トルエン、キシレン等の芳香族系等の溶剤や、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等の中から、これらを単独または組み合わせて使用することが好ましい。磁性塗料中の溶剤の含有量に特に制限はないが、強磁性粉末１００重量部に対し、１５０～１０００重量部程度とすることが好ましい。

このような組成をもつ磁性塗料は非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成し、配向、乾燥、カレンダ加工、キュア等をおこなって磁気記録媒体とする。

非磁性支持体として用いる材質には特に制限はなく、目的に応じて各種可撓性材質、各種剛性材質から選択し、各種規格に応じてテープ状などの所定形状および寸法とすればよい。例え

ば、可撓性材質としては、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等のポリエステル、ポリアミドなどの各種樹脂が挙げられる。

磁性層の厚さは用途や目的により異なるが、一般には０．１～４μｍ程度とする。なお、必要に応じて磁性層を多層構造としたり、非磁性支持体と磁性層との間に下地層を設けたり、バックコート層を設けたものとしてもよい。

実施例

以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

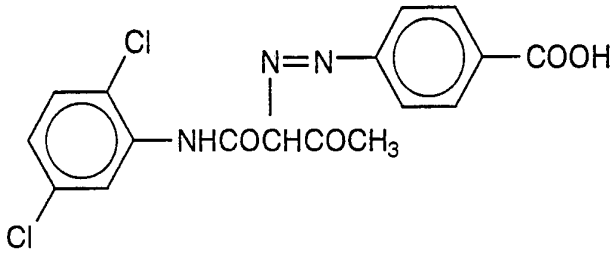
実施例１

炭化鉄粉末（主にFe_5C_2）をH_2中にて熱処理して、保磁力Ｈｃ１５５００e、飽和磁化σｓ １５０emu/g 、ＢＥＴ法による比表面積６０m^2/gの磁性粉末を得た。このものはＳＩＭＳ分析の結果、Ｃ－Ｃ結合が存在し、表面に主として炭素が存在することが確認された。また、Ｘ線回折の結果、Fe_5C_2のピークはほとんど消滅しており、新たにα－Ｆｅのピークが発現していた。炭素含有量は約１０重量％であった。

この磁性粉末１５ｇを２．５mm径のスチールボール２３０ｇを収納した内容積１００mlの振動型ボールミルに投入した。ついで、この磁性粉末に溶剤として、メチルエチルケトン４．５

g を添加し、室温で１時間混練分散を行った後、さらに下記有機色素化合物Ｉを０．４５g 投入して０．５時間混練分散を行った。

I



得られた溶剤および有機色素化合物を担持した磁性粉末を用いて、下記の組成物を調製した。

組成物

磁性粉末	１００重量部
分散剤（有機色素化合物Ｉ）	３重量部
塩化ビニル樹脂	１４重量部

極性基：アンモニウム塩基（１分子あたりの平均アンモニウム塩基＝Ｎとして５００ppm 含有）

重合度：約３１０

ポリウレタン樹脂	６重量部

酸：t-PhA/i-PhA/AA　　グリコール：NPG/HG/EG/MPD

鎖長剤：NPG　　イソシアネート：MDI

極性基：スルホン酸基、アンモニウム塩基

数平均分子量：約19000

$\alpha-Al_2O_3$	１０重量部
ステアリン酸	１重量部
ステアリン酸ブチル	０．５重量部
メチルエチルケトン	１０５重量部
トルエン	７０重量部
シクロヘキサノン	１０５重量部

この組成物を振動型ボールミルにて分散し、トリレンジイソシアネート３重量部を添加して、２２μｍ厚のポリエステルフィルム上に塗布し、２０００Ｇの配向磁界を印加後、乾燥し、６０℃ゲージ圧２１kg/cm²（線圧２００kg/cm）でのカレンダー加工、２４時間の硬化反応を行い、試料Ｎｏ．１を得た。磁性層の最終厚みは３．０μｍとした。さらに、この試料Ｎｏ．１を１／２インチ巾に切断し、ビデオテープ用の試料とした。

得られた試料Ｎｏ．１の分散度を評価するため、光沢計にて６０°光沢値と、ＶＳＭにて角形比Ｂｒ／Ｂｍと、接触式表面粗さ計にて表面粗さとを測定した。また塗布性を評価するため、上記硬化剤添加前の磁性塗料をコーンプレート式粘度計にてCassonプロットより降伏値を測定し、倍率５０倍の光学顕微鏡にて乾燥直後の塗布塗膜表面のスジを観察し、テープの巾方

向１mm中のスジの数を計測した。さらに、ＶＨＳビデオテープ用とした後の試料Ｎｏ．１を、ＲＦ出力測定用ＶＴＲデッキにて７MHz の再生出力を測定した。結果をまとめて表１に示す。

表　1

試料 No.	分散剤 化合物	分散剤 添加量 重量部	光沢 (%)	角形比 Br/Bm	降伏値 (dyn·cm)	表面粗さ (nm)	表面スジ (本)	RF出力 (dB)
1	I	3	169	0.870	402	3.9	1	+1.3
2	I	1	165	0.856	421	4.3	3	+1.0
3	II	3	170	0.868	405	3.6	1	+1.5
4	III	3	158	0.867	410	3.9	1	+1.2
5	IV	3	167	0.866	410	3.9	1	+1.1
6	V	3	168	0.868	406	3.8	0	+1.4
7	VI	3	171	0.870	401	3.7	0	+1.6
8	VII	3	169	0.868	403	3.7	1	+1.5
9（比較）	ﾘﾝ酸ｴｽﾃﾙ	3	151	0.831	485	6.8	11	+0.6
10（比較）	－－	0	130	0.788	510	8.2	18	0.0

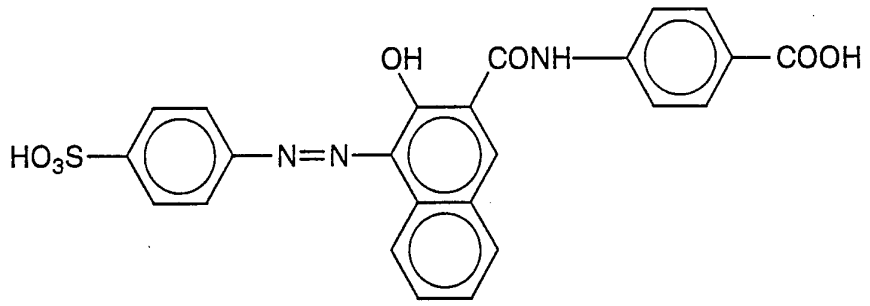
実施例２

実施例１の有機色素化合物Ｉの投入量を１重量部としたほかは実施例１と同様にして試料Ｎｏ．２を得た。得られた試料を用いて実施例１と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表１に示す。

実施例３

実施例１の有機色素化合物Ｉにかえて、下記有機色素化合物IIを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．３を得た。得られた試料を用いて実施例１と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表１に示す。

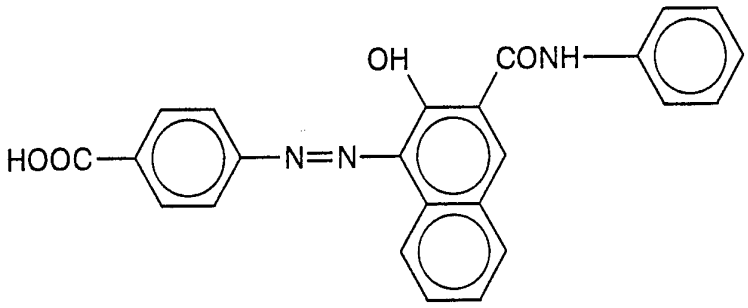
II



実施例４

実施例１の有機色素化合物Ｉにかえて、下記有機色素化合物IIIを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．４を得た。得られた試料を用いて実施例１と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表１に示す。

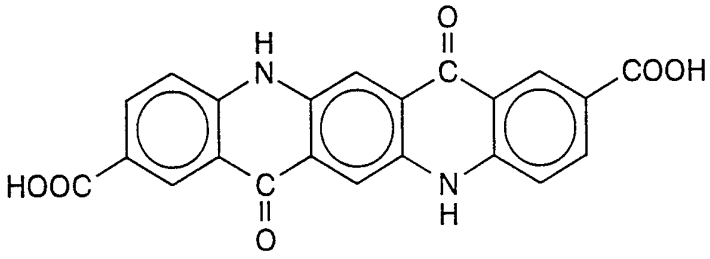
III



実施例５

実施例１の有機色素化合物Ｉにかえて、下記有機色素化合物IVを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．５を得た。得られた試料を用いて実施例１と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表１に示す。

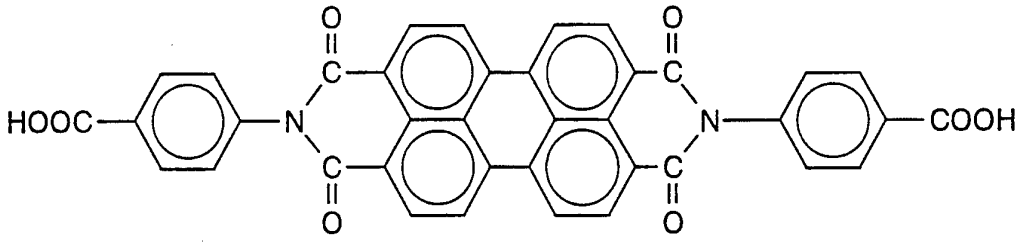
IV



実施例６

実施例１の有機色素化合物Ｉにかえて、下記有機色素化合物Ｖを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．６を得た。得られた試料を用いて実施例１と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表１に示す。

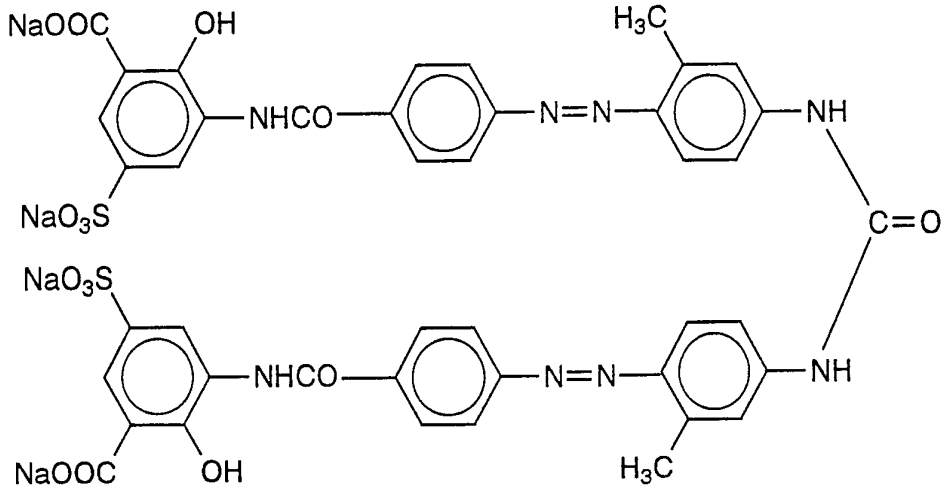
Ｖ



実施例７

実施例１の有機色素化合物Ｉにかえて、下記有機色素化合物ＶＩを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．７を得た。得られた試料を用いて実施例１と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表１に示す。

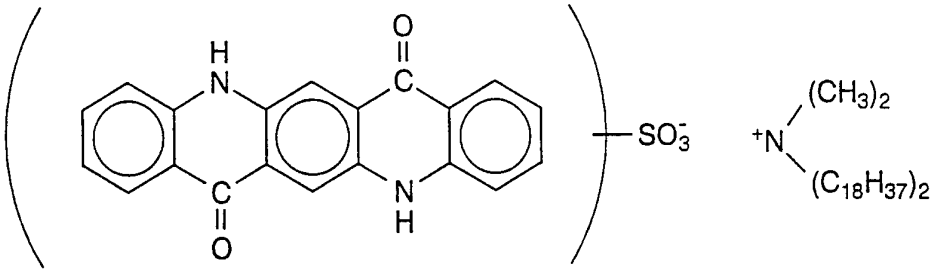
VI



実施例８

実施例１の有機色素化合物Ｉにかえて、下記有機色素化合物ＶＩＩを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．８を得た。得られた試料を用いて実施例１と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表１に示す。

VII



比較例１

実施例１の有機色素化合物Ｉにかえて、リン酸エステル系分散剤（ＲＥ－６１０：東邦化学社製）を用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．９を得た。得られた試料を用いて実施例１と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表１に示す。

比較例２

実施例１の有機色素化合物Ｉを含有せず、その他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．１０を得た。得られた試料を用いて実施例１と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表１に示す。

実施例９

保磁力Ｈｃ９５００e、飽和磁化σｓ９６emu/g、ＢＥＴ法による比表面積４８m^2/gの磁性粉末を用意した。この磁性粉末はＸ線回折およびＳＩＭＳ分析の結果、表面に炭化鉄（Fe_5O_2）が存在することが確認された。この磁性粉末を用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．１１を得た。得られた試料を用いて実施例１と同じ評価を行った。ただし、ＲＦ出力については測定周波数を７MHz から５MHz に変更して測定した。得られた結果をまとめて表２に示す。

表　2

試料 No.	分散剤 化合物	分散剤 添加量 重量部	光沢 (%)	角形比 Br/Bm	降伏値 (dyn·cm)	表面粗さ (nm)	表面スジ (本)	RF出力 (dB)
11	I	3	171	0.885	364	3.9	1	+1.9
12	II	3	170	0.887	362	3.8	0	+1.8
13	III	3	169	0.886	360	3.9	0	+1.8
14	IV	3	168	0.883	363	4.2	2	+1.5
15	V	3	169	0.885	361	4.0	1	+1.7
16	VI	3	172	0.888	359	3.8	0	+2.0
17	VII	3	171	0.888	362	3.7	0	+2.1
18 (比較)	リン酸エステル	3	155	0.845	432	6.6	10	+0.8
19 (比較)	−−	0	132	0.795	471	7.9	15	0.0

実施例１０

実施例９で用いた磁性粉末を用い、実施例３で用いた有機色素化合物IIを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．１２を得た。得られた試料を用いて実施例９と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表２に示す。

実施例１１

実施例９で用いた磁性粉末を用い、実施例４で用いた有機色素化合物IIIを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．１３を得た。得られた試料を用いて実施例９と同じ評価を行った。

得られた結果をまとめて表２に示す。

実施例１２

実施例９で用いた磁性粉末を用い、実施例５で用いた有機色素化合物IVを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．１４を得た。得られた試料を用いて実施例９と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表２に示す。

実施例１３

実施例９で用いた磁性粉末を用い、実施例６で用いた有機色素化合物Ｖを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．１５を得た。得られた試料を用いて実施例９と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表２に示す。

実施例１４

実施例９で用いた磁性粉末を用い、実施例７で用いた有機色素化合物VIを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．１６を得た。得られた試料を用いて実施例９と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表２に示す。

実施例１５

実施例９で用いた磁性粉末を用い、実施例８で用いた有機色素化合物VIIを用いた他は実施例１と同様にして試料Ｎｏ．１７を得た。得られた試料を用いて実施例９と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表２に示す。

比較例３

実施例９で用いた磁性粉末を用いた他は比較例１と同様にして試料Ｎｏ．１８を得た。得られた試料を用いて実施例９と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表２に示す。

比較例４

実施例４で用いた磁性粉末を用いた他は比較例２と同様にして試料Ｎｏ．１９を得た。得られた試料を用いて実施例９と同じ評価を行った。得られた結果をまとめて表２に示す。

表面に主として炭素が存在する磁性粉末を用いた表１の結果および表面に炭化鉄が存在する磁性粉末を用いた表２の結果より、本発明で用いる有機色素化合物を分散剤として用いたものは、光沢、角形比、降伏値、表面粗さ、テープ長手方向のスジの本数、ＲＦ出力ともにすぐれた結果が得られた。

請　求　の　範　囲

１．非磁性支持体上に、表面が主として炭素および／または炭化鉄である磁性粉末と、結合剤とを含む磁性層を有し、

前記磁性層が極性基を有する有機色素化合物を含有する磁気記録媒体。

２．前記極性基が、水酸基、カルボン酸基およびスルホン酸基ならびにこれらの塩のうちの少なくとも１種である請求の範囲１の磁気記録媒体。

３．前記磁性粉末１００重量部に対する前記有機色素化合物の含有量が０．５～１０重量部である請求の範囲１または２の磁気記録媒体。

４．前記結合剤が、アミノ基および／またはアンモニウム塩基を含有する請求の範囲１～３のいずれかの磁気記録媒体。

５．前記磁性粉末は、表面が主として炭素および／または炭化鉄である磁性粉末をあらかじめ溶剤で混練分散したものである請求の範囲１～４のいずれかの磁気記録媒体。

６．表面が主として炭素および／または炭化鉄である磁性粉末と、結合剤と、極性基を有する有機色素化合物とを含む磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して、請求の範囲１～５のいずれかの磁気記録媒体を得、磁性層表面の塗布欠陥を改良する磁気記録媒体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^5 G11B5/712

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl^5 G11B5/68-5/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1965 - 1994
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 5-266462 (TDK Corp.), October 15, 1993 (15. 10. 93), (Family: none)	1-6
A	JP, A, 5-12665 (TDK Corp.), January 22, 1993 (22. 01. 93), (Family: none)	1-6
A	JP, A, 62-85403 (TDK Corp.), April 18, 1987 (18. 04. 87) & US, A, 4794042 & DE, A1, 3634487	1-6
A	JP, A, 61-269225 (TDK Corp.), November 28, 1986 (28. 11. 86)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
September 5, 1994 (05. 09. 94)	September 27, 1994 (27. 09. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国 際 調 査 報 告

国際出願番号 PCT/JP 94/01030

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] G11B5/712

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] G11B5/68-5/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1965-1994年
日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP, A, 5-266462（ティーディーケイ株式会社）, 15. 10月. 1993（15. 10. 93）（ファミリーなし）	1-6
A	JP, A, 5-12665（ティーディーケイ株式会社）, 22. 1月. 1993（22. 01. 93）（ファミリーなし）	1-6
A	JP, A, 62-85403（ティーディーケイ株式会社）, 18. 4月. 1987（18. 04. 87） &US, A, 4794042 &DE, A1, 3634487	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
05. 09. 94

国際調査報告の発送日
27.09.94

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
岡 本 利 郎 5D 7215

電話番号 03-3581-1101 内線 3552

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-269225（ティーディーケイ株式会社），28. 11月. 1986（28. 11. 86）	1-6