



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 G11B 5/702, C09D 175/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/05714</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月3日(03.02.00)</p>												
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03842</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月16日(16.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/205338</td> <td>1998年7月21日(21.07.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/366885</td> <td>1998年12月24日(24.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/366886</td> <td>1998年12月24日(24.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/366887</td> <td>1998年12月24日(24.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)(JP/JP) 〒250-0123 神奈川県南足柄市中沼210番地 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>橋本博司(HASHIMOTO, Hiroshi)(JP/JP) 村山裕一郎(MURAYAMA, Yuichiro)(JP/JP) 目黒克彦(MEGURO, Katsuhiko)(JP/JP) 〒250-0001 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa, (JP)</p>		特願平10/205338	1998年7月21日(21.07.98)	JP	特願平10/366885	1998年12月24日(24.12.98)	JP	特願平10/366886	1998年12月24日(24.12.98)	JP	特願平10/366887	1998年12月24日(24.12.98)	JP	<p>(74) 代理人 米澤 明, 外(YONEZAWA, Akira et al.) 〒110-0005 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル7階 梓特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/205338	1998年7月21日(21.07.98)	JP												
特願平10/366885	1998年12月24日(24.12.98)	JP												
特願平10/366886	1998年12月24日(24.12.98)	JP												
特願平10/366887	1998年12月24日(24.12.98)	JP												
<p>(54)Title: MAGNETIC RECORDING MEDIUM</p> <p>(54)発明の名称 磁気記録媒体</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A magnetic recording medium comprising a substrate and formed thereon a magnetic layer comprising a binder and ferromagnetic particles dispersed therein, characterized in that the binder comprises a polyurethane resin (1) obtained by polymerizing at least one diol compound having a cyclic structure and a long alkyl chain with at least one diisocyanate compound. Examples of the polyurethane resin include: one containing diol units derived from a dimer diol and an aliphatic diol having a medium-length branched alkyl chain; one obtained from a polyether polyol having a cyclic structure; and one obtained from a polyester polyol formed from a dibasic acid ingredient comprising an aliphatic dibasic acid, a diol ingredient comprising an aliphatic diol having no cyclic structure having a branched alkyl chain, and a chain extender comprising an aliphatic diol having a branched alkyl chain.</p>														

(57)要約

支持体上に強磁性粉末と結合剤を分散した磁性層を有する磁気記録媒体において、前記結合剤が環状構造および長鎖アルキル鎖を有するジオール化合物とジオシアネート化合物を重合して得られるポリウレタン樹脂1を含有することを特徴とする磁気記録媒体であり、具体的には、ダイマージオール及び中鎖アルキル分岐鎖を有する脂肪族ジオールをジオール成分として含むポリウレタン樹脂を含有する磁気記録媒体もしくは、さらに環状構造を有するポリエーテルポリオールからなるポリウレタン樹脂、あるいはポリエステルポリオール中の二塩基酸が脂肪族二塩基酸を含むとともにジオール成分が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を含み、鎖延長剤がアルキル分岐側鎖をもつ脂肪族ジオールからなるポリエステルポリオールを含むポリウレタン樹脂を含む磁気記録媒体である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR キリシヤ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

磁気記録媒体

技 術 分 野

強磁性粉末と結合剤とを分散させてなる磁性層を非磁性支持体上に設けた磁気記録媒体において、極めて優れた電磁変換特性及び耐久性、保存性をもつ磁気記録媒体に関する。

背 景 技 術

録音用テープ、ビデオテープ、あるいはフロッピーディスク等の磁気記録媒体として、強磁性粉末を結合剤中に分散させた磁性層を非磁性支持体上に設けた磁気記録媒体が用いられている。

磁気記録媒体は、電磁変換特性、走行耐久性および走行性能などの諸特性が優れていることが要求されている。

このような優れた電磁変換特性を有すると同時に、磁気記録媒体は良好な走行耐久性を持つことが要求されている。そして、良好な走行耐久性を得るために、一般には研磨剤および潤滑剤が磁性層中に添加されている。

磁気記録媒体の使用機器において媒体と磁気ヘッドが摺動接触するために、磁気記録媒体の結合剤中の低分子成分が磁性層表面付近に浮上して磁気ヘッドに付着する磁気ヘッド汚れが生じるという問題があった。

磁気ヘッド汚れは電磁変換特性の劣化の原因となっている。とくに、高密度記録用の機器では、磁気ヘッド回転数が上昇しており、家庭用のデジタルビデオテープレコーダにあっても、磁気ヘッドの回転数が9600回転/分であり、民生用のアナログビデオテープレコーダの1800回転/分、業務用の5000回転/分に比べて格段に高速回転数であり、磁気記録媒体と磁気ヘッドとの摺動する速度が大きくなり、また磁気ヘッドも薄膜ヘッド等のように小型のものが用いられており、磁気記録媒体から生じる成分による磁気ヘッド汚れの改善が求められている。また、フロッピーディスクに代えて用いられる高密度記録用の磁気記録媒体にあっても、同様に強度が大きく信頼性の高い磁気記録媒体が要求されている。

このような問題を改善する方法として、硬い結合剤を用いて磁性層の硬度を高

める方法が行われており、耐磨耗性が良好で分散性も高いポリウレタン樹脂を結合剤とすることが行われている。

例えば、特開昭61-148626号公報には、長鎖ジオール成分のうち、少なくとも20重量%がビスフェノール類あるいはその誘導体と芳香族二塩基酸あるいはその誘導体から得られたポリエステルジオールを用いたポリエステルポリウレタン樹脂を用いた磁気記録媒体が記載されているが、分散性が不十分であるとともに、エステル結合の加水分解による保存性の劣化が問題であった。

また、特開平1-267829号公報には、環状構造を有するポリエーテルポリオールを全ポリオール成分の80重量%以上を含むポリエーテルポリオールポリウレタン樹脂を用いた磁気記録媒体が記載されているが、分散性あるいは耐久性の点で不十分であった。また、特開平4-324110号公報には、水添ダイマー酸を含むポリエステルポリオールを用いたポリウレタン樹脂を用いた磁気記録媒体が記載されているが、水添ダイマー酸をポリエステルポリオールの骨格に導入しており、分散性が不十分である。また、エステル結合の加水分解による劣化の面では、ビスフェノールを用いたものよりは優れてはいるものの、なお不十分であり、特に強磁性金属粉末を磁性体に用いた磁気記録媒体では保存性が不十分であった。

本発明は、優れた分散性、塗膜平滑性、電磁変換特性を有する磁気記録媒体を得ることを課題とするものであり、走行耐久性および長期保存性に優れ、塗布液を作製した後の経時安定性に優れた磁気記録媒体を提供することを課題とするものである。

発明の開示

本発明は、支持体上に強磁性粉末と結合剤を分散した磁性層を有する磁気記録媒体において、前記結合剤が環状構造および長鎖アルキル鎖を有するジオール化合物とジイソシアネート化合物を重合して得られるポリウレタン樹脂1を含有する磁気記録媒体である。

前記支持体と前記磁性層の間に無機粉体または磁性粉体の少なくともいずれか一方と結合剤とを分散させてなる下層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層または下層の少なくともいずれか一方の結合剤がポリウレタン樹脂1を含有す

る前記の磁気記録媒体である。

ポリウレタン樹脂 1 がダイマージオール及び中鎖アルキル分岐鎖を有する脂肪族ジオールをジオール成分として含むポリウレタン樹脂である前記の磁気記録媒体である。

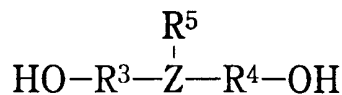
前記ポリウレタン樹脂が $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ 、スルホベタイン基、ホスホベタイン基、スルファミン酸、スルファミン酸塩基から選ばれる少なくとも 1 種以上の極性基を $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有する前記の磁気記録媒体である。

中鎖アルキル分岐鎖を有する脂肪族ジオールの分岐アルキル基の炭素数が 2 ないし 18 である前記の磁気記録媒体である。

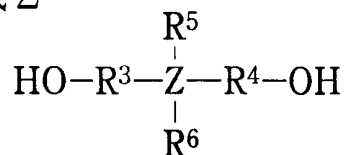
前記ポリウレタン樹脂 1 と環状構造を有するポリエーテルポリオールからなるポリウレタン樹脂 2 を含む前記の磁気記録媒体である。

前記ジオール化合物が式 1 または式 2 から選ばれる少なくとも 1 種である前記の磁気記録媒体である。

式 1



式 2



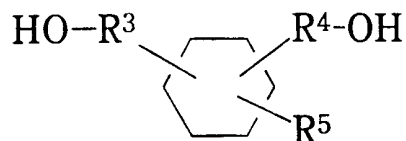
ただし、Z はベンゼン環、ナフタレン環、シクロヘキサン環から選ばれる。

R^3 、 R^4 は、炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基

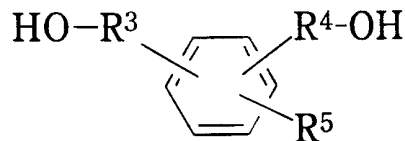
R^5 、 R^6 は、炭素数 2 ~ 18 のアルキル基

ジオール化合物が式 3 ~ 式 6 から選ばれる少なくとも 1 種である前記の磁気記録媒体である。

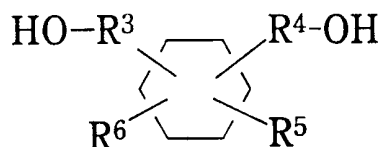
式3



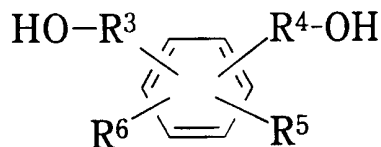
式4



式5



式6

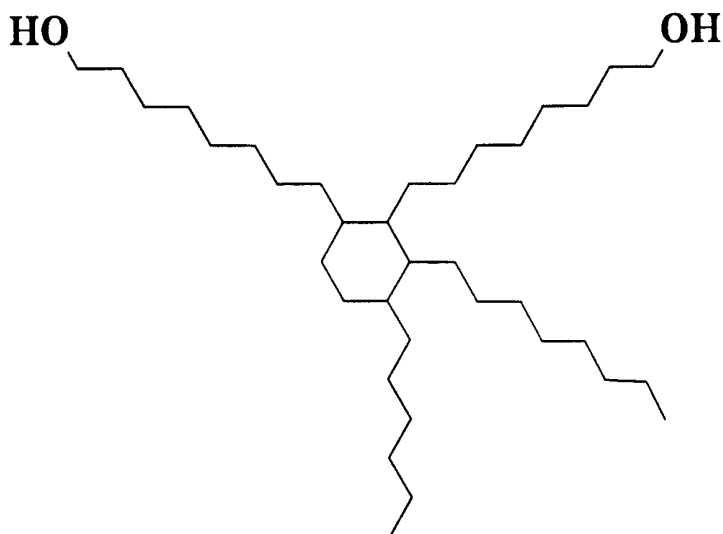


ただし、R³、R⁴は、炭素数1～18のアルキレン基

R⁵、R⁶は、炭素数2～18のアルキル基

前記ジオール化合物が式7で示されるダイマージオールである前記の磁気記録媒体である。

式7



また、前記ポリウレタン樹脂2がポリウレタン中に1～6mm/gのエーテル基を有するポリオール10～50重量%と環状構造を有するジオールからなる鎖延長剤15～50重量%と有機ジイソシアネートからなるからなるポリウレタン樹脂である前記の磁気記録媒体である。

前記磁性層の結合剤としてポリウレタン樹脂1を含み、前記下層の結合剤としてポリウレタン樹脂2を含む前記の磁気記録媒体である。

前記結合剤が前記ポリウレタン樹脂1と、ポリエステルポリオールと鎖延長剤

とジイソシアネート化合物を重合して得られるポリウレン樹脂 3 を含み、該ポリエステルポリオールは、二塩基酸として脂肪族二塩基酸を含み、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をジオール成分として含み、該鎖延長剤はアルキル分岐側鎖を持つ脂肪族ジオールを鎖延長剤として含む前記の磁気記録媒体である。

前記ジオール化合物が前記式 1 または前記式 2 から選ばれる少なくとも 1 種である前記の磁気記録媒体である。

前記ジオール化合物が前記式 3 ~ 前記式 6 から選ばれる少なくとも 1 種である前記の磁気記録媒体である。

前記ジオール化合物が前記式 7 で示されるダイマージオールである前記の磁気記録媒体である。

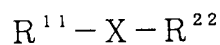
前記磁性層の結合剤として前記ポリウレタン樹脂 1 を含み、前記下層の結合剤として前記ポリウレタン樹脂 3 を含む前記の磁気記録媒体である。

前記ポリウレタン樹脂 1 は、ポリウレタン中にダイマージオールを 10 重量%以上含むポリウレタン樹脂である前記の磁気記録媒体である。

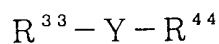
前記ポリウレタン樹脂 3 のポリウレタン中のウレタン基濃度が 2.5 ~ 4.5 mmol/g である前記の磁気記録媒体である。

非磁性支持体上に強磁性粉末と結合剤を分散した磁性層を有する磁気記録媒体において、該結合剤が前記ポリウレタン樹脂 1 を含有するとともに、該磁性層に式 8 からあるいは式 9 から選ばれるジエステル化合物を含む前記の磁気記録媒体である。

式 8



式 9



ただし、 R^{11} 、 R^{22} ：炭素数 5 ~ 21 の脂肪酸残基

R^{33} 、 R^{44} ：炭素数 5 ~ 21 の 2 価アルコール基

X：炭素数 2 ~ 10 の 2 価アルコール残基

Y：炭素数 3 ~ 10 のジカルボン酸残基

前記ポリウレタン樹脂 1 を形成するジオール化合物が式 1 または式 2 から選ばれる少なくとも 1 種である前記の磁気記録媒体である。

前記ジオール化合物が式 3 ~ 式 6 から選ばれる少なくとも 1 種である前記の磁気記録媒体である。

前記ジオール化合物が式 7 で示されるダイマージオールである前記の磁気記録媒体である。

前記ポリウレタン樹脂 1 はジオール成分として分子量 800 以上のポリエステルポリオールを含有しないポリウレタン樹脂である前記の磁気記録媒体である。

前記ポリウレタン樹脂 1 が $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ から選ばれる少なくとも 1 種の極性基を $1 \times 10^{-6} \text{ eq/g} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有するポリウレタン樹脂である前記の磁気記録媒体である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、特定の構造のジオールを有し、極めて高いガラス転移温度 (Tg) と、繰り返し走行安定性、分散性、平滑性が優れたポリウレタン樹脂 1 と環状構造を有するポリエステルポリオールからなるポリウレタン樹脂 2 を結合剤とすることによって、繰り返し走行性、分散性、平滑性等が優れた強度の大きな磁性層を形成することが可能であることを見出したものであり、特にポリウレタン樹脂 2 を下層に含有させることによって、下層に含有させたエステル系潤滑剤の供給機能を利用することによって磁性層の表面には潤滑剤を徐々に供給させることによって優れた耐久性を得ることができることを見出したものである。

本発明に好適なポリウレタン樹脂 1 は、環状構造および少なくとも 2 個の長鎖アルキル鎖を有するジオール化合物とジイソシアネート化合物を重合して得られるポリウレタン樹脂である。従来のポリウレタン系結合剤は、分子量 2000 程度のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどの長鎖ポリオールとジイソシアネート化合物を反応させて重合したもので、必要に応じて分子量 100 前後の短鎖ジオールが鎖延長剤として使用されていた。

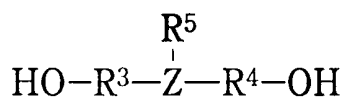
本願のポリウレタンのジオール成分には、ベンゼン環、ナフタレン環、シクロヘキサン環から選ばれる環状構造と、少なくとも 2 個の炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基、あるいは更に炭素数 2 ~ 18 の 2 個のアルキレン基を有するものであり、

長鎖ジオールと短鎖ジオールとの中間的な大きさを有するので、長鎖ポリオールを有するポリウレタンに比べてジイソシアネート成分の重量分率を増やし、ウレタン結合を増やすことができる。これによりウレタン結合の分子間相互作用を高めポリウレタンの力学強度を高めることが可能となる。

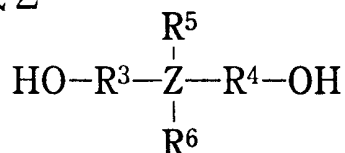
また、ベンゼン環、ナフタレン環、シクロヘキサン環から選ばれる環状構造を有するために力学強度を高めることができるという特徴を有している。

具体的には、ジオール化合物が式1または式2から選ばれる少なくとも1種を挙げるができる。

式1



式2



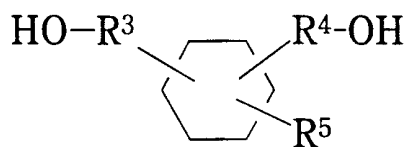
ただし、Zはベンゼン環、ナフタレン環、シクロヘキサン環から選ばれる。

R³、R⁴は、炭素数1～18のアルキレン基

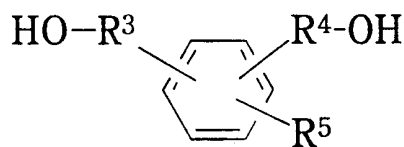
R⁵、R⁶は、炭素数2～18のアルキル基

また、ジオール化合物として式3～式6から選ばれる少なくとも1種を挙げる
ことができる。

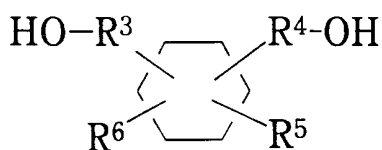
式3



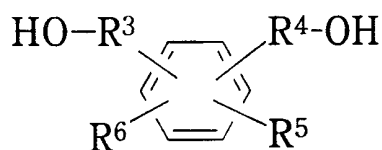
式4



式5



式6



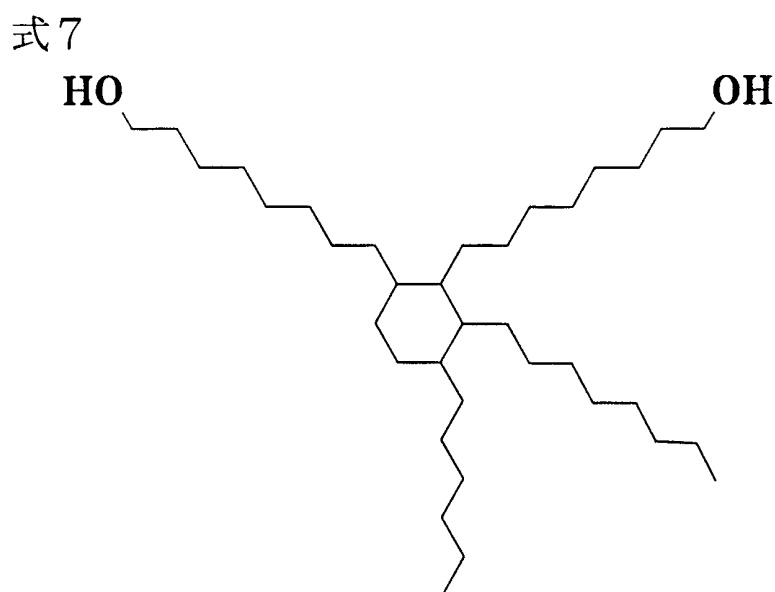
ただし、R³、R⁴は、炭素数1～18のアルキレン基

R⁵、R⁶は、炭素数2～18のアルキル基

また、ベンゼン環、ナフタレン環、シクロヘキサン環から選ばれる環状構造を有するために力学強度を高めることができるという特徴を有している。

特に、これらの環状構造および長鎖アルキル鎖を有するジオール化合物としては、ダイマージオールが好ましい。

ダイマージオールは、ダイマー酸から得られたもので、下記の式7の化学構造を有している。



ダイマージオールは分子量が537であり長鎖ポリオールと短鎖ジオールの中間的な範囲に当たる。このことから長鎖ポリオールを使うポリウレタンに比べてジイソシアネート成分の重量分率を増やし、ウレタン結合を増やすことができる。これによりウレタン結合の分子間相互作用を増しポリウレタンの力学強度を高めることが可能となる。またダイマージオールには環状構造であるシクロヘキサン環を持つことから力学強度を高めることができる。

ダイマージオールは、炭素数が18の不飽和脂肪族カルボン酸の2量体であるダイマー酸とした後に、不飽和結合およびカルボン酸を水添還元し、さらに蒸留精製して得られるものである。ダイマージオールは、飽和炭化水素の基本骨格を有し、不飽和結合を持たず、また分子の中間にエステル結合、エーテル結合など

の連結基を持たない。

したがって、このジオールとジイソシアネート化合物からなるポリウレタン樹脂ではエステル結合、エーテル結合を持たない。このことは高温、高湿環境下での劣化、分解を受けにくくし、磁気記録媒体の長期保存性を大きく向上させる。特に従来のポリエステルポリオールを用いたポリウレタンではエステル結合部分の加水分解やポリエーテルウレタンのエーテル結合の熱分解が問題となっていたが、本願のポリウレタンではこの問題を解決することができた。

また、先行技術として挙げた特開平4-324110号公報に記載のポリウレタンにおいては、ポリエステルポリオールの酸成分に水添ダイマー酸を使用してポリマー全体の疎水性を高めて耐加水分解性を向上させてはいるものの、基本的にエステル結合を含有するポリエステル系のウレタンである以上、耐加水分解性の問題を解決することはできない。特に微粒子金属磁性体を用いた磁気記録媒体では磁性体の表面の触媒活性は高くバインダーの分解反応も促進されるため重要な問題である。

またダイマージオールには長いアルキル分岐側鎖を2本もち、屈曲した分子構造をとるため溶剤への溶解性が高い。このことは磁性体を結合剤、および溶剤中で分散するときに、磁性体に吸着した結合剤の分子鎖の広がりを大きくするような構造（コンフォーメーション）をとりやすいため分散性を向上することができた。これによって磁気記録媒体の電磁変換特性を向上させることができた。

さらに、ダイマージオールの屈曲した構造によりポリマー鎖の絡み合いを増やす。これとウレタン基間の分子間水素結合による相互作用で高い力学強度、すなわち高い弾性率と大きな破断伸びを両立させることができる。磁気記録媒体の磁性塗膜の強度を大きくし耐久性を大きく向上することができる。

このようなダイマージオールを用いたポリウレタンは上層または下層のどちらに用いても前記の効果を発揮するが特に直接的にヘッドと接触する最上層の磁性層に用いることで高い電磁変換特性と走行耐久性をえることができる。

一方、ダイマージオールを用いたポリウレタンは、従来のポリエステル系やポリエーテル系ポリウレタンに比べてエステル系潤滑剤が相溶しやすい特徴があり、特に下層に用いると、先に先行技術として述べた特開平4-324110号公報

に記載のポリウレタンにおいては、エステル系潤滑剤はポリウレタン樹脂と相溶することで上層表面に存在しにくくなるので特に繰り返し走行での耐久性に不利に働くが、ダイマージオールからなるポリウレタン樹脂を用いる場合には、ポリウレタン樹脂 2 を併用することにより一層優れた塗膜平滑性、電磁変換特性を有し、繰り返し走行耐久性にも優れた磁気記録媒体が得られた。特にポリウレタン樹脂 2 は特に下層に用いると効果を発揮する。

すなわち、ポリウレタン樹脂 2 には、エステル系潤滑剤が相溶しにくいので塗膜中にエステル潤滑剤が存在しにくく塗膜表面にエステル系潤滑剤を供給する機能が生じるために、ポリウレタン樹脂 2 を用いた下層の表面から上層へとエステル系潤滑剤が供給されるのでより優れた耐久性を得ることができたと考えられる。また、ポリウレタン樹脂 2 は適量のエーテル基を有するので下層粉体の分散性に優れる。これはエーテル基が粉体に吸着しやすいためと考えられる。これにより下層塗膜を平滑にすることで上層表面も平滑にできるという効果も得られる。

また、上層と下層の塗布液の濡れ性が良いので同時重層時に上下層間での界面の乱れ等が生じにくい等の塗布適正にも優れているために平滑な塗膜が得られ、更に環状構造を有する短鎖ジオールも有するので塗膜強度が向上でき耐久性にも優れたものとなる。

ポリウレタン樹脂 1 においては、ポリウレタン中のダイマージオールの含有量は、10重量%以上含まれるのが好ましい。更に好ましくは、15～40重量%である。

ダイマージオールは、ヘンケル社、東亜合成などから市販されている物を用いることができる。

本発明のダイマージオール等の特定の構造のジオールとともに他のジオールを併用しても良い。併用することができるジオールとしては、分子量500以下の低分子ジオールが好ましく、分子量300以下のものがより好ましい。

具体的には、分子量500以下の低分子ジオールが好ましい。さらには300以下のものが好ましい。

具体的には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール(NPG)、1,4-ブタンジオール、1,

5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、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脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール (CHDM)、シクロヘキサジオール (CHD)、水素化ビスフェノールA (H-BPA) 等の脂環族グリコール及びこれらのエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物、ビスフェノールA (BPA)、ビスフェノールS、ビスフェノールP、ビスフェノールFなど芳香族グリコール及びこれらのエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物を挙げることができる。なかでも特に好ましいものは水素化ビスフェノールAを挙げることができる。

分子量500を超える長鎖ジオールはウレタン結合濃度が低下するため力学強度が低下し好ましくない。これらの使用量はポリウレタン中の50重量%以下の量を含むことが好ましい。

本発明のポリウレタン樹脂の製造に使用されるジイソシアネート成分としては、公知のものが用いられるが、TDI (トリレンジイソシアネート)、MDI (ジフェニルメタンジイソシアネート)、p-フェレンジイソシアネート、o-フェレンジイソシアネート、m-フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが好ましい。

また、ポリウレタン樹脂の分子量は、重量平均分子量 (Mw) が30000~70000が好ましく、さらに好ましくは40000~60000である。30000未満では塗膜強度が低下し、耐久性が低下する。70000以上では溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下する。

ポリウレタン樹脂のガラス転移温度 (Tg) は、40℃~200℃が好ましい。更に好ましくは80℃~170℃である。40℃未満では高温での塗膜強度が低下するので耐久性、保存性が低下する。200℃以上では、カレンダー成型性が低下し、電磁変換特性が低下する。

また、ウレタン基濃度は、2.5~4.5 mmol/g が好ましい。さらに好ましくは3.0~4.0 mmol/g である。2.5 mmol/g よりも少ない

と塗膜のガラス転移温度 (T_g) が低下し、耐久性が低下する。4. 5 mmol / g よりも多いと溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下するとともに、ポリオールを含有できなくなるために分子量の調整等が困難となる等の合成上の不都合が生じやすい。

ポリウレタン中には、極性基を含有させることができる。極性基としては、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ から選ばれる少なくとも1種以上の極性基を挙げることができる。Mは、水素原子、アルカリ金属、またアンモニウムから選ばれる少なくとも一種であり、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ が好ましい。極性基の含有量は、ポリウレタン中に $1 \times 10^{-5} \text{ eq/g} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有することが好ましい。 $1 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 未満であると磁性体への吸着が不十分となるので分散性が低下する。また、 $2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 以上となると溶剤への溶解性が低下するので分散性が低下する。

ポリウレタン樹脂1中のOH基、ポリウレタン1分子当たり2個～20個が好ましい。更に好ましくは、1分子当たり3個～15個である。1分子当たり2個未満であると、イソシアネート硬化剤との反応性が低いので塗膜強度が低く、耐久性が低くなる。また、20個/分子以上となると溶剤への溶解性が低下するので分散性が低下する。

分岐OH基を付与するために用いる化合物としては、以下のOH基が3官能以上の化合物を用いることができる。

トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、無水トリメリット酸、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヘキサントリオール、3官能以上OH基を持つ分岐ポリエステル、あるいはポリエーテルエステルである。

これらのなかでも、3官能のものが好ましい。4官能以上になると硬化剤との反応が速くなりすぎポットライフが短くなる。

ポリウレタン樹脂2は、環状構造を有する短鎖ジオール、エーテル基を含有するポリオールとともにその他の低分子ジオールをジイソシアネートを用いて重合することによって製造することができる。

環状構造を有する短鎖ジオールとしては、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素化ビスフェノールS、ビスフェノールP、水

素化ビスフェノールP及びこれらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物を挙げることができ、好ましくは水素化ビスフェノールAおよび水素化ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物である。環状構造を有する短鎖ジオールの含有量は20～40重量%が好ましい。20重量%以下であると力学強度が低下し、耐久性が低下する。また、40重量%以上では、溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下する。

エーテル基を含有するポリオールとしては、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素化ビスフェノールS、ビスフェノールP、水素化ビスフェノールP及びこれらのポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド付加物を挙げることができ、好ましくは水素化ビスフェノールA及び水素化ビスフェノールAのポリプロピレンオキシド付加物である。

エーテル基を含有するポリオールの含量は20重量%～45重量%が好ましい。20重量%以下では粉体への吸着がしにくくなり分散性が低下する。また、45重量%以上では塗膜強度が低下するので耐久性が低下する。

ポリウレタン中のエーテル基濃度は、1～6mmol/gであることがこのましく、より好ましくは3～6mmol/gである。

1mmol/gよりも少ないと分散性が低下し、6mmol/gよりも多いと塗膜強度が低下し、耐久性が低下しやすい。

併用できるジオールとしては、分子量500以下の低分子ジオールが好ましく、さらには分子量300以下のものが好ましい。

具体的には、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール (NPG)、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、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脂肪族グリコールを挙げることができ、シクロヘキサジメタノール (CHDM)、シクロヘキサジオール (CHD)、水素化ビスフェノールA (H-BPA) 等の脂環族グリコールを挙げることができ、また、ビスフェノールA (BPA)、ビスフェノールS、ビスフェノールP、ビスフェノー

ルF等の芳香族グリコールを挙げることができる。

併用することが可能なジオールとしては多くのジオールを挙げることができるが、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオールは好ましくない。

また、分子量500を越える長鎖ジオールはウレタン結合濃度が低下するため力学強度が低下するので好ましくない。これらの使用量はポリウレタン中の50重量%以下とすることが好ましい。

また、ジイソシアネートとしては、公知のものが用いられる。具体的には、TDI（トリレンジイソシアネート）、MDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）、p-フェレンジイソシアネート、o-フェレンジイソシアネート、m-フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが好ましい。

また、ウレタン基濃度は、2.5~4.5mmol/gが好ましい。さらに好ましくは3.0~4.0mmol/gである。2.5mmol/gよりも少ないと塗膜のTgが低下し、耐久性が低下する。4.5mmol/gよりも多いと溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下するとともに、必然的にポリオールを含有できなくなるために分子量の調整が困難となり合成上の不都合が生じやすい。多すぎると分散性が低下する。

また、ポリウレタン樹脂2の分子量は、重量平均分子量（Mw）が30000~70000が好ましく、さらに好ましくは40000~60000である。30000未満では塗膜強度が低下し、耐久性が低下する。70000以上では溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下する。

ポリウレタン樹脂のガラス転移温度（Tg）は、40℃~200℃が好ましい。更に好ましくは70℃~180℃である。

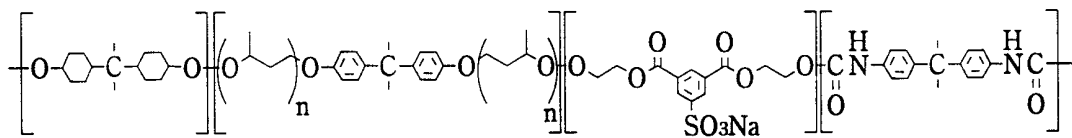
40℃未満では、高温での塗膜強度が低下するので耐久性、保存性が低下する。200℃以上ではカレンダー成型性が低下し、電磁変換特性が低下する。

ポリウレタン中には、極性基を含有させることができる。極性基としては、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ から選ばれる少なくとも1種以上の極性基を挙げることができる。Mは、水素原子、アルカリ金属、またアンモニウムから選ばれる少なくとも一種であり、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$

が好ましい。極性基の含有量は、ポリウレタン中に $1 \times 10^{-5} \text{ eq/g} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有することが好ましい。 1×10^{-5} 未満であると磁性体への吸着が不十分となるので分散性が低下する。また、 2×10^{-4} 以上となると溶剤への溶解性が低下するので分散性が低下する。

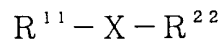
ポリウレタン樹脂中のOH基、ポリウレタン1分子当たり2個～20個が好ましい。更に好ましくは、1分子当たり4個～15個である。1分子当たり3個未満であると、イソシアネート硬化剤との反応性が低いので塗膜強度が低く、耐久性が低くなる。また、15個/分子以上となると溶剤への溶解性が低下するので分散性が低下する。

ポリウレタン樹脂2は、具体的には、下記の化学構造のポリエーテルポリオールからなるポリウレタン樹脂を挙げることができる。

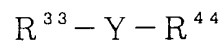


また、本願発明では、

式8



式9



ただし、 R^{11} 、 R^{22} ：炭素数5～21の脂肪酸残基

R^{33} 、 R^{44} ：炭素数5～21の2価アルコール基

X：炭素数2～10の2価アルコール残基

Y：炭素数3～10のジカルボン酸残基

で表されるジエステル化合物を潤滑剤として用いると、本願発明のダイマージオール含有ポリウレタン樹脂との相溶性が高いという特徴がある。従来、エステル系潤滑剤と結合剤の相溶性が高い場合エステル系潤滑剤が結合剤を可塑化し結合剤の強度を低下させ、磁気記録媒体の耐久性を低下させるという問題があった。しかし本願のポリウレタン樹脂は力学強度が高く、ジエステル系潤滑剤と相溶してもまだ十分な力学強度を有するため耐久性は高い。また結合剤中に取り込まれ

た潤滑剤が徐々にテープ表面に移行するためか、高速摺動時の耐久性に優れ、徐々に表面に移行する点を利用して、磁性層表面のジエステル潤滑剤を低く設定できるため低速走行時のテープの摩擦係数を低くすることができるので繰り返し走行の耐久性を向上させることができる。

本発明で使用する、式8 $R^{11}-X-R^{22}$ で表されるジエステル化合物からなる潤滑剤においてXで表される炭素数2～10の2価アルコール残基としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールを挙げることができる。これらのなかでも、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールの残基などが好ましく、更には、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロパンジオールが好ましい。

また、 R^{11} 、 R^{22} は、炭素数5～21の脂肪酸残基であることが好ましく、分岐、直鎖のいずれでも良い。また、炭素鎖には不飽和結合が含まれる方が好ましく、 R^1 、 R^2 が同じ構造であるものが好ましい。

また、 R^{11} 、 R^{22} の鎖長は、炭素数で5～21であることが好ましい。より好ましくは8～17であることが好ましく、短すぎると揮発しやすく、摩擦時に高温になると磁性層表面量が減り耐久性が低下する。

大きすぎると粘度が高くなり、流体潤滑性能が低下し耐久性が低下する。

好ましい化合物としては、ネオペンチルグリコールジオレエート、エチレングリコールジオレエート、ネオペンチルグリコールジミリステート、ネオペンチルグリコールジラウレート、ネオペンチルグリコールジデカノエート、ネオペンチルグリコールジオクタノエートを挙げることができる。

また、式9において、 $R^{33}-Y-R^{44}$ で表されるジエステル化合物からなる潤滑剤において、Yで表される炭素数3ないし10のジカルボン酸残基としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、プロピルマロン酸等の飽和ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸、イタコン酸、ムコン酸等の不飽和ジカルボン酸の残基が用いられる。

また、 R^{33} 、 R^{44} は、炭素数5ないし21のアルコール残基で、分岐、または直鎖の脂肪族アルコールのいずれでも良い。また、不飽和、飽和いずれでも良い。 R^{33} 、 R^{44} は同じ構造のものが好ましく、さらに炭素数は8ないし18が更に好ましい。

本発明のジエステルは、磁性体あるいは非磁性粉体100重量部に対して0.1～50部、さらに好ましくは2～25部である。

また、本発明のジエステル化合物にはその他の潤滑剤を併用しても良い。併用できるその他の潤滑剤としては、エステル化合物、脂肪酸を用いることができる。エステル化合物としては、飽和脂肪酸エステル、不飽和脂肪酸エステル、アルキレンオキサイド付加アルコールと脂肪酸とのエステルなどが好ましい。

具体的には、ブチルステアレート、ブチルパルミテート、ブチルミリステート、アミルステアレート、アミルパルミテート、アミルミリステート、2-エチルヘキシルステアレート、オレイルオレエート、オレイルステアレート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチレングリコールステアレートなどが好ましい。

また、脂肪酸としては、炭素数12～22の不飽和脂肪酸が好ましく、更に好ましくは、パルミトレイン酸、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸を挙げることができる。

本発明のポリウレタン樹脂に塩化ビニル系の合成樹脂を併用しても良い。併用することができる塩化ビニル系樹脂の重合度は200～600が好ましく、250～450が特に好ましい。塩化ビニル系樹脂はビニル系モノマー、例えば酢酸ビニル、ビニルアルコール、塩化ビニリデン、アクリロニトリルなどを共重合させたものでもよい。

本発明のポリウレタン樹脂および塩化ビニル系樹脂の他に、各磁性層の形成には各種の合成樹脂を用いることができる。例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ニトロセルロース樹脂などのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂である。これらは、単独でも組み合わせでも使用することができる。

他の合成樹脂を併用する場合には、磁性層に含まれるポリウレタンは、結合剤中に10～90重量%を含有されていることが好ましく、さらに好ましくは20

～80重量%の量である。特に好ましくは25～60重量%の量である。また塩化ビニル系樹脂は、結合剤中に10～80重量%含有されていることが好ましく、さらに好ましくは20～70重量%の量である。特に好ましくは30～60重量%の量である。

また、本発明の結合剤とともに、ポリイソシアネート化合物等の硬化剤を使用することができる。ポリイソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの反応性生物（例、デスモジュールL-75（バイエル社製））、キシリレンジイソシアネートあるいはヘキサメチレンジイソシアネートなどのジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアネート3モルとのビュレット付加化合物、トリレンジイソシアネート5モルのイソシアヌレート化合物、トリレンジイソシアネート3モルとヘキサメチレンジイソシアネート2モルのイソシアヌレート付加化合物、イソホロンジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートのポリマーを挙げることができる。

磁性層に含まれるポリイソシアネート化合物は、結合剤中に10～50重量%の範囲で含有されていることが好ましく、さらに好ましくは20～40重量%の範囲である。

また、電子線照射による硬化処理を行う場合には、ウレタンアクリレート等のような反応性二重結合を有する化合物を使用することができる。

樹脂成分と硬化剤との合計（すなわち結合剤）の重量は、強磁性粉末100重量部に対して、通常15～40重量部の範囲内にあることが好ましく、さらに好ましくは20～30重量部である。

本発明の磁気記録媒体に使用される強磁性粉末は、コバルト含有強磁性酸化鉄又は強磁性合金粉末で S_{BET} 比表面積が $40\sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\sim 70\text{ m}^2/\text{g}$ である。結晶子サイズは $12\sim 25\text{ nm}$ 、好ましくは $13\sim 22\text{ nm}$ であり、特に好ましくは $14\sim 20\text{ nm}$ である。長軸長は $0.05\sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.07\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.08\sim 0.15\text{ }\mu\text{m}$ である。強磁性粉末としては、イットリウムを含むFe、Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni-Feが挙げられ、強磁性粉末中のイットリウム

含有量は、鉄原子に対してイットリウム原子の比、 Y/Fe が0.5原子%~20原子%が好ましく、更に好ましくは、5~10原子%である。0.5原子%よりも少ないと強磁性粉末の高 σ S化できないために磁気特性が低下し、電磁変換特性が低下する。20原子%よりも大きいと鉄の含有量が少なくなるので磁気特性が低下し、電磁変換特性が低下する。さらに、鉄100原子%に対して20原子%以下の範囲内で、アルミニウム、ケイ素、硫黄、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、モリブデン、ロジウム、パラジウム、錫、アンチモン、ホウ素、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、金、鉛、リン、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルル、ビスマス等を含むことができる。また、強磁性金属粉末が少量の水、水酸化物または酸化物を含むものなどであってもよい。

本発明の、コバルト、イットリウムを導入した強磁性粉末の製造方法の一例を示す。

第一鉄塩とアルカリを混合した水性懸濁液に、酸化性気体を吹き込むことによって得られるオキシ水酸化鉄を出発原料とする例を挙げることができる。

このオキシ水酸化鉄の種類としては、 $\alpha-FeOOH$ が好ましく、その製法としては、第一鉄塩を水酸化アルカリで中和して $Fe(OH)_2$ の水性懸濁液とし、この懸濁液に酸化性ガスを吹き込んで針状の $\alpha-FeOOH$ とする第一の製法がある。一方、第一鉄塩を炭酸アルカリで中和して $FeCO_3$ の水性懸濁液とし、この懸濁液に酸化性気体を吹き込んで紡錘状の $\alpha-FeOOH$ とする第二の製法がある。このようなオキシ水酸化鉄は第一鉄塩水溶液とアルカリ水溶液とを反応させて水酸化第一鉄を含有する水溶液を得て、これを空気酸化等により酸化して得られたものであることが好ましい。この際、第一鉄塩水溶液にNi塩や、Ca塩、Ba塩、Sr塩等のアルカリ土類元素の塩、Cr塩、Zn塩などを共存させても良く、このような塩を適宜選択して用いることによって粒子形状(軸比)などを調製することができる。

第一鉄塩としては、塩化第一鉄、硫酸第一鉄等が好ましい。またアルカリとしては水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム等が好ましい。また、共存させることができる塩としては、塩化ニッケル、塩化カル

シウム、塩化バリウム、塩化ストロンチウム、塩化クロム、塩化亜鉛等の塩化物が好ましい。

次いで、鉄にコバルトを導入する場合は、イットリウムを導入する前に、硫酸コバルト、塩化コバルト等のコバルト化合物の水溶液を前記のオキシ水酸化鉄のスラリーに攪拌混合する。コバルトを含有するオキシ水酸化鉄のスラリーを調製した後、このスラリーにイットリウムの化合物を含有する水溶液を添加し、攪拌混合することによって導入することができる。

本発明の強磁性粉末には、イットリウム以外にもネオジム、サマリウム、プラセオジウム、ランタン等を導入することができる。これらは、塩化イットリウム、塩化ネオジム、塩化サマリウム、塩化プラセオジウム、塩化ランタン等の塩化物、硝酸ネオジム、硝酸ガドリニウム等の硝酸塩などを用いて導入することができ、これらは、二種以上を併用しても良い。

強磁性粉末の形状に特に制限はないが、通常は針状、粒状、サイコロ状、米粒状および板状のものなどが使用される。とくに針状の強磁性粉末を使用することが好ましい。

上記の樹脂成分、硬化剤および強磁性粉末を、通常磁性塗料の調製の際に使用されているメチルエチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサノン、酢酸エチル等の溶剤と共に混練分散して磁性塗料とする。混練分散は通常の方法に従って行うことができる。

なお、磁性塗料中には、上記成分以外に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Cr_2O_3 等の研磨材、カーボンブラック等の帯電防止剤、脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコーンオイル等の潤滑剤、分散材など通常使用されている添加剤あるいは充填剤を含むものであってもよい。

次に本発明が多層構成の場合における下層非磁性層または下層磁性層について説明する。本発明の下層に用いられる無機粉末は、磁性粉末、非磁性粉末を問わない。例えば非磁性粉末の場合、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、等の無機質化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば α 化率90~100%の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダ

ム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化すず、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せで使用される。特に好ましいのは二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタンである。これら非磁性粉末の平均粒径は $0.005 \sim 2 \mu\text{m}$ 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。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の平均粒径は $0.01 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。非磁性粉末のpHは $6 \sim 9$ の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は $1 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $7 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$ である。非磁性粉末の結晶子サイズは $0.01 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。DBPを用いた吸油量は $5 \sim 100 \text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 80 \text{ml}/100\text{g}$ 、更に好ましくは $20 \sim 60 \text{ml}/100\text{g}$ である。比重は $1 \sim 1.2$ 、好ましくは $3 \sim 6$ である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。

これらの非磁性粉末の表面には、表面処理によって Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO が存在することが好ましい。特に分散性に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、であるが、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは組み合わせで使用しても良いし、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良いし、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採ることもできる。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。

下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果であるR_sを下げることもできるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。このためにはゴム用ファーネスブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。

カーボンブラックの比表面積は $100 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $20 \sim 400 \text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \text{ml}$

/100gである。カーボンブラックの平均粒径は $5\text{ m}\mu\sim 80\text{ m}\mu$ 、好ましく $10\sim 50\text{ m}\mu$ 、さらに好ましくは $10\sim 40\text{ m}\mu$ 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 $0.1\sim 1\text{ g/ml}$ 、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製、#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、コロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどが挙げられる。

本発明の下層にはまた、磁性粉末を用いることもできる。磁性粉末としては、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co変性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ を主成分とする合金、 CrO_2 等が用いられる。特に、Co変性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が好ましい。本発明の下層に用いられる強磁性粉末は上層磁性層に用いられる強磁性粉末と同様な組成、性能が好ましい。ただし、目的に応じて、上下層で性能を変化させることは公知の通りである。例えば、長波長記録特性を向上させるためには、下層磁性層の H_c は上層磁性層のそれより低く設定することが望ましく、また、下層磁性層の B_r を上層磁性層のそれより高くする事が有効である。それ以外にも、公知の重層構成を採る事による利点を付与させることができる。

下層磁性層または下層非磁性層の結合剤、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。

以上の材料により調製した磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成する。

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ナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾール等の公知のものが使用できる。好ましくはポリエチレンナフタレート、芳香族ポリアミドである。これらの非磁性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、などを行っても良い。また本発明に用いることのできる非磁性支持体は中心線平均表面粗さがカットオフ値0.25mmにおいて0.1~20nm、好ましくは1~10nmの範囲という優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。また、これらの非磁性支持体は中心線平均表面粗さが小さいだけでなく1 μ 以上の粗大突起がないことがこのましい。

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下層用の塗布液を塗布した後に、あるいは同時に磁性塗料を塗布し、磁性層の乾燥後の層厚が0.05~1.00 μ m、より好ましくは0.07~0.5 μ mになるように塗布し、下層の乾燥後の厚さが0.5~2.0 μ mとなるように、より好ましくは1.0~1.5 μ mとなるように塗布する。

上記磁性塗料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、スプレイコート、スピコート等が利用できる。

これらについては例えば株式会社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。

本発明を二層以上の構成の磁気記録媒体に適用する場合、塗布する装置、方法の例として以下のものを提案できる。

(1) 磁性塗料の塗布で一般的に適用されるグラビア、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置により、まず下層を塗布し、下層が未乾燥の状態のうちに特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報等に開示されているような支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により、上層を塗布する。

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを2個有する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

(3) 特開平2-174965号公報に開示されているようなバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置により、上下層をほぼ同時に塗布する。

本発明で用いる非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面にバック層（バ

ッキング層) が設けられていてもよい。通常バック層は、非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを有機溶剤に分散したバック層形成塗料を塗布して設けられた層である。

なお、非磁性支持体の磁性塗料およびバックコート層形成塗料の塗布面に接着剤層が設けられていてもよい。

塗布された磁性塗料の塗布層は、磁性塗料の塗布層中に含まれる強磁性粉末を磁場配向処理を施した後に乾燥される。

このようにして乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施す。表面平滑化処理には、たとえばスーパーカレンダーロールなどが利用される。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、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値0.25 m mにおいて0.1~4 nm、好ましくは1~3 nmの範囲という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に特定の強磁性粉末と結合剤を選んで形成した磁性層を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を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、圧力は100~500 kg/cm²の範囲であり、好ましくは200~450 kg/cm²の範囲であり、特に好ましくは300~400 kg/cm²の範囲の条件で作動させることによって行われることが好ましい。

得られた磁気記録媒体は、裁断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。

本発明の磁気記録媒体のポリウレタン樹脂からなる結合剤は、従来のポリウレタン樹脂からなる結合剤とは大きく異なっている。すなわち、従来のものは分子

量2000程度のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどの長鎖ポリオールとジイソシアネート化合物を反応させて重合したもので、必要に応じて分子量100前後の短鎖ジオールを鎖延長剤として使用されていた。

ところが、本願の発明のポリウレタン樹脂のジオール成分に含まれるダイマージオールは分子量が536であり従来のポリウレタン樹脂に用いられていた長鎖ポリオールと短鎖ジオールの中間的な範囲のものに相当する。このことから長鎖ポリオールを用いたポリウレタンに比べてジイソシアネート成分の重量分率を増やし、ウレタン結合を増やすことができる。これによりウレタン結合の分子間相互作用を増しポリウレタンの力学強度を高めることが可能となる。

またダイマージオールには環状構造であるシクロヘキサン環を持つことから力学強度を高めることができる。ダイマージオールの屈曲した構造によりポリマー鎖の絡み合いを増やす。これとウレタン基間の分子間水素結合による相互作用で高い力学強度、即ち高い弾性率と大きな破断伸びを両立させることができる。磁気記録媒体の磁性塗膜の強度を大きくし耐久性を大きく向上することができる。

ダイマージオールは高純度のダイマー酸を水素添加して誘導された不飽和結合を持たないジオールであり、分子の中間にエステル結合、エーテル結合などの親水性の連結基を持たない。このため熱安定性、耐加水分解性、保存性に優れる。

更にダイマージオールと併用する中鎖アルキル分岐鎖を有する脂肪族ジオール、具体的には炭素数2以上のアルキル基で分岐した脂肪族ジオールはダイマージオールより分子量が低く、ポリウレタン中のジイソシアネート成分の含有量を高め、ウレタン結合の濃度を高めポリウレタンの力学強度や耐熱性、Tgを高めることができる。

ウレタン結合はポリマー固体中では水素結合により力学強度、耐熱性を高めるが、溶液中ではポリマー分子間の相互作用を強め粘度を上昇させ磁性体の分散性、塗膜の平滑性を低下させる問題がある。はなはだしい場合は溶剤溶解性が低下し、MEK、MIBK、トルエン、シクロヘキサノンなどの溶剤に溶けなくなる。しかしながら本発明のジオールのアルキル分岐鎖がウレタン結合の水素結合をブロックするため溶液粘度を低下させ磁性塗膜の平滑性を高め、さらには磁性体の分散安定性も向上させることが分かった。またダイマージオールには長いアルキル

分岐側鎖を2本(C6、C8)もち、屈曲した分子構造をとるため溶剤溶解性が高い。このことは磁性体をバインダー、溶剤中で分散するときに、磁性体に吸着したバインダー分子鎖の広がりを大きくするような構造(コンフォーメーション)を取りやすいため分散性を向上することができた。これによって磁気記録媒体の電磁変換特性を向上させることができた。

本発明のポリウレタン樹脂では従来よく用いられてきたポリエステルポリウレタン(ポリエステルポリオールをジイソシアネートで重合したポリウレタン)やポリエーテルポリウレタン(ポリエーテルポリオールをジイソシアネートで重合したウレタン)と違って基本的にエステル結合、エーテル結合を持たない。このことは高温、高湿環境下での劣化、分解を受けにくくし、磁気記録媒体の長期保存性を大きく向上させる。特に従来のポリエステルポリオールを用いたポリウレタンではエステル結合部分の加水分解やポリエーテルウレタンのエーテル結合の熱分解が問題となっていたが、本願のポリウレタンでは本質的にこの問題を解決することができる。

また、ポリエステルポリオールの酸成分に水添ダイマー酸を使用してポリマー全体の疎水性を高め耐加水分解性を向上させる従来のポリウレタンは、エステル結合を含有するポリエステル系のウレタンである以上本質的にこの問題を解決することはできない。とくに、最近の微粒子金属磁性体を用いた磁気記録媒体では磁性体の表面の触媒活性は高くバインダーの分解反応も促進されるため重要な問題であったが、本発明のポリウレタンはこのような問題点も解決することができる。

以下に本発明の実施例を比較例とともに示し、本発明を説明する。実施例中の「部」の表示は「重量部」を示す。

実施例1

実施例1-1～1-5および比較例1-1

(ポリウレタン樹脂の合成)

表1-1において配合量とともに示す原料を、シクロヘキサノン：トルエン＝1/1混合溶媒中で仕込み、ワンショット法でポリウレタンを重合した。得られた重合体のガラス転移温度、重量平均分子量(Mw)を表1-1に示す。

表 1 - 1

ポリウレタン 樹脂	ジオール成分						極性基	ジイソシアネート	Tg (°C)	Mw	ウルタン基 10 ⁻³ eq/g	SO ₃ M 10 ⁻⁵ eq/g
	DD	EEPr	EBPr	EPe	NPG	PES	DEIS	MDI				
ポリウレタンa	139.4	26.4	0	0	0	0	4	123	86	35000	3.4	6.0
ポリウレタンb	53.6	47.52	0	0	0	0	4	123	135	41000	4.3	7.6
ポリウレタンc	26.8	54.12	0	0	0	0	4	123	178	36000	4.7	8.4
ポリウレタンd	139.4	0	32	0	0	0	4	123	67	42000	3.3	5.8
ポリウレタンe	139.0	0	0	26.4	0	0	4	123	79	54000	3.4	5.9
ポリウレタンf	0	0	0	0	10.4	727.2	12	123	36	45000	1.1	5.7

ただし表 1 - 1 において、

DD : ダイマージオール

EEPr : 2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール

EBPr : 2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール

EPe : 3-エチル-1, 5-ペンタンジオール

NPG : ネオペンチルグリコール

PES : ポリエステルポリオール (水添ダイマー酸/イソフタル酸/1, 6-ヘキサンジオール=1. 8/2. 7/5. 4mol、MW=2020)

DEIS : ビス (ヒドロキシエチル) 5-スルホイソフタレートナトリウム塩

MDI : ジフェニルメタンジイソシアネート

をそれぞれ表す。また配合量は重量部を表す。

(磁気記録媒体の作製)

強磁性合金粉末 (組成 : Fe 92%、Zn 4%、Ni 4%、Hc 2000 Oe、結晶子サイズ 15 nm、BET 比表面積 59 m²/g、長軸径 0. 12 μm、針状比 7、σ_s 140 emu/g) 100 部をオープンニーダーで 10 分間粉砕し、次いでフェニルリン酸 1 部、メチルエチルケトン 10 部、シクロヘキサノン 3 部、トルエン 3 部を添加してさらに 30 分間混合、混練した。

次に塩化ビニル系バインダー (日本ゼオン製 MR 110) 5 部および表 1 - 1 のポリウレタン樹脂 5 部、およびメチルエチルケトン 15 部、メチルイソブチル

ケトン10部を加えて60分間混練し、次いで

研磨剤 (Al ₂ O ₃ 粒子サイズ0.3 μm)	2部
カーボンブラック (粒子サイズ0.1 μm)	2部
メチルエチルケトン	250部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ポリイソシアネート (日本ポリウレタン製 コロネート3041)	5部 (固形分)
イソアミルステレート	2部
ステアリン酸	1部
メチルエチルケトン	50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性塗料を調製した。

得られた磁性塗料を乾燥後の厚さが2.0 μmになるように、厚さ6 μmのアラミド支持体の表面にリバースロールを用いて塗布した。磁性塗料が塗布された非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態で3000ガウスの磁石で磁場配向を行ない、さらに乾燥後、金属ローラー—金属ローラー—金属ローラー—金属ローラー—金属ローラー—金属ローラー—金属ローラーの組み合わせによるカレンダー処理を、速度100m/分、線圧300kg/cm、温度90℃の条件で行なった後に6.35mm幅に裁断しデジタルビデオテープレコーダ用の実施例1-1~1-5および比較例1-1のビデオテープを作製した。

実施例1-6~1-8および比較例1-2

(上層用磁性塗料の調製)

実施例1-1と同様に、表1-3に記載のポリウレタン樹脂を用いて磁性塗料を調製して用いた。

(下層用非磁性塗料の調製)

酸化チタン (平均粒径0.035 μm、結晶型ルチル、TiO₂含有量90%以上、表面処理層; アルミナ、S_{BET} 35~42 m²/g、真比重4.1、pH 6.5~8.0) 85部とフェニルリン酸1部をオープンニーダーで10分間粉碎混合し、次いで塩化ビニル系バインダー (日本ゼオン製MR110) 5重量部、

および表3のポリウレタン樹脂、メチルエチルケトン10部、シクロヘキサノン3部、トルエン3部を添加してさらに30分間混合、混練した。次いで、メチルエチルケトン15部、メチルイソブチルケトン10部を加えて60分間混練し、次いで

カーボンブラック（粒子サイズ0.1 μm ） 2部

メチルエチルケトン 200部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ブチルステアレート 2部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、1 μm の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性塗料を調製した。

得られた非磁性塗料を乾燥後の厚さが2.0 μm となるように、さらにその直後に磁性塗料を乾燥後の厚さが0.1 μm になるように、厚さ6 μm のアラミド支持体の表面にリバースロールを用いて同時重層塗布した。

磁性塗料が塗布された非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態でする3000ガウスの磁石で磁場配向を行ない、さらに乾燥後、金属ローラー—金属ローラー—金属ローラー—金属ローラー—金属ローラー—金属ローラー—金属ローラーの組み合わせによるカレンダー処理を速度100m/分、線圧300kg/cm、温度90℃で行なった後6.35mm幅に裁断し、実施例1-6～1-8および比較例1-2のビデオテープを作製した。

実施例1-1～1-8および比較例1-1～1-2で得られた磁気テープを下記の測定方法によって測定し、その結果を表1-2、表1-3に示す。

〔測定方法〕

(1) 電磁変換特性：試料テープにドラムテスターを用いて記録波長0.5 μm 、ヘッド速度10m/秒の条件で記録し、再生した。基準テープ（比較例1-1）C/Nを0dBとしたときのテープの相対的なC/Nを評価した。

(2) 磁性層表面粗さRa：デジタルオプチカルプロフィメーター（WYKO製）を用いた光干渉法により、カットオフ0.25mmの条件で中心線平均粗さをR

aとし、表において「直後」として表した。

(3) 分散安定性：調製した磁性塗料、非磁性塗料を23℃で24時間放置した後、10分間攪拌した後に同様に塗布して磁気テープを作製し、その磁性層表面の粗さを(2)の磁性層表面粗さの測定方法によって測定し、表において、「経時」として表した。

(4) 耐久性：ヘッド汚れ、出力低下：60分長のテープをデジタルビデオテープレコーダ（松下電器製 NV-BJ1）を用いて40℃10%RH環境下で100回連続繰り返し走行させ、ビデオヘッドの汚れを観察し、またビデオ出力を連続して記録し、1回目の出力を0dBとして出力低下を測定した。

ビデオヘッド汚れ

汚れが目視で観察されなかったもの：優

汚れが目視で観察されたもの：不良

(5) 保存性：テープ試料を60℃90%RH環境で1ヶ月保存した後、(4)と同様の評価を行った。

表1-2

	ポリウレタン	C/N	表面粗さ(nm)		耐久性		保存性	
			Ra 直後	経時	ヘッド 汚れ	出力 低下 (dB)	ヘッド 汚れ	出力 低下 (dB)
実施例1-1	a	1.6	2.1	2.2	優	-0.1	優	-0.3
実施例1-2	b	1.6	2.0	2.0	優	-0.2	優	-0.1
実施例1-3	c	1.8	2.1	2.1	優	-0.2	優	-0.2
実施例1-4	d	1.4	2.2	2.3	優	-0.1	優	-0.4
実施例1-5	e	1.5	2.3	2.3	優	-0.3	優	-0.4
比較例1-1	f	0	3.3	3.9	不良	-2.2	不良	-4.9

表1-3

	ポリウレタン		C/N	表面粗さ (nm)		耐久性		保存性	
	上層	下層		R _a 直後	経時	ヘッド 汚れ	出力 低下 (dB)	ヘッド 汚れ	出力 低下 (dB)
実施例1-6	a	a	2.9	1.5	1.7	優	-0.2	優	-0.5
実施例1-7	c	c	2.5	1.5	1.6	優	-0.4	優	-0.8
実施例1-8	e	e	2.1	1.7	1.7	優	-0.7	優	-1.2
比較例1-2	f	f	1	2.8	3.5	不良	-2.5	不良	-5.8

実施例2

(ポリウレタン樹脂2-1の合成)

表2-1に示した組成のジオールを還流式冷却器、攪拌機を具備し、予め窒素置換した容器にシクロヘキサノン30%溶液に窒素気流下60℃で溶解した。次いで触媒として、ジブチルスズジラウレート60ppmを加え更に15分間溶解した。更に表2-1に示したジイソシアネートを加え90℃にて6時間加熱反応し、ポリウレタン樹脂溶液2-1-1を得た。

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量 (M_w) を表2-1に示す。

表2-1

ポリウレタン 樹脂2-1	ジオール成分					極性基	ジイソシアネート		M _w
	DD	HBpA	NPG	DMH	PES	DEIS	MDI	TDI	
ポリウレタン2-1-1	14.9	36.2	0	0	0	2.2	46.7	0	35000
ポリウレタン2-1-2	14.9	0	15.7	0	0	2.2	46.7	0	37000
ポリウレタン2-1-3	14.9	0	0	24.3	0	2.2	46.7	0	38000
ポリウレタン2-1-4	14.9	36.2	32	0	0	2.2	0	32.5	41000
ポリウレタン2-1-5	0	0	0	0	360.7	2.2	46.7	0	35000

ただし表2-1において、

DD：ダイマージオール

HBpA：水素化ビスフェノールA

NPG：ネオペンチルグリコール

DMH：ジメチロールヘプタン

PE S：ポリエステルポリオール（水添ダイマー酸／イソフタル酸／ネオペンチルグリコール＝1.8／2.7／5.4mol、MW＝2020）

DEIS：ビス（ヒドロキシエチル）5－スルホイソフタレートナトリウム塩

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート

TDI：トリレンジイソシアネート

をそれぞれ表し、また配合量は重量部を表す。

表2-2

ポリウレタン 樹脂2-2	環状構造を有する 短鎖ジオール成分		エーテル基を 有するポリオール		ジイソシアネート	ウレタン中の エーテル基	Mw
	HBPA	DEIS	種類	重量%	MDI	mmol/g	
ポリウレタン2-2-1	15	2	化合物A	50	33	5.4	51300
ポリウレタン2-2-2	20	2	化合物B	45	33	5.6	50500
ポリウレタン2-2-3	50	2	化合物A	10	38	1.3	52000
ポリウレタン2-2-4	53	2	化合物A	10	40	1.2	51500
ポリウレタン2-2-5	13	2	化合物A	50	34	5.5	52300
ポリウレタン2-2-6	15	2	化合物A	55	28	6.0	51300
ポリウレタン2-2-7	20	2	化合物B	50	28	6.3	51000
ポリウレタン2-2-8	55	2	化合物B	6	37	0.8	53100

ただし表2-2において、

HBPA：水素化ビスフェノールA

DEIS：ビス（ヒドロキシエチル）5－スルホイソフタレートナトリウム塩

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート

をそれぞれ表し、それぞれの量を、重量％で表す。

実施例2-1

（上層用磁性塗料の調製）

強磁性合金粉末（組成：Fe 89原子％，Co 5原子％，Y 6原子％）

Hc 20000e, 結晶子サイズ15nm, BET比表面積 $59\text{m}^2/\text{g}$, 長軸径 $0.12\mu\text{m}$, 針状比7, $\sigma_s 150\text{emu}/\text{g}$) 100部 をオープンニーダーで10分間粉碎し、

次いで表2-1に記載のポリウレタン2-1-1 20部(固形分)、シクロヘキサノン60部で60分間混練し、次いで

研磨剤 (Al_2O_3 粒子サイズ $0.3\mu\text{m}$) 2部

カーボンブラック (粒子サイズ 40nm) 2部

メチルエチルケトン/トルエン=1/1 (重量比) 200部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ポリイソシアネート 5部 (固形分)

(日本ポリウレタン製 コロネート3041)

ブチルステアレート 2部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、 $1\mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、上層用磁性塗料を調製した。

(下層用非磁性塗料の調製)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (平均粒径 $0.15\mu\text{m}$, $S_{\text{BET}} 52\text{m}^2/\text{g}$, 表面処理 Al_2O_3 , SiO_2 , pH6.5~8.0) 85部 をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで塩化ビニル/酢酸ビニル/グリシジルメタクリレート=86/9/5の共重合体にヒドロキシエチルスルフォネートナトリウム塩を付加した化合物 ($\text{SO}_3\text{Na} = 6 \times 10^{-5}\text{eq}/\text{g}$, エポキシ= $10^{-3}\text{eq}/\text{g}$, 重量平均分子量 Mw 30,000) を7.5部及び表2-2に記載のポリウレタン2-1 10部(固形分)、シクロヘキサノン60部で60分間混練し、次いでメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=6/4 (重量比) 200部を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ブチルステアレート 2部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層用非磁性塗料を調製した。

次いで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0.1 μ mになるようにコイルバーを用いて厚さ10 μ mのアラミド支持体の表面に塗布した。

次いで得られた下層用非磁性塗料を1.5 μ mに、さらにその直後に上層用磁性塗料を乾燥後の厚さが0.1 μ mになるように、リバースロールを用いて同時重層塗布した。磁性塗料が塗布された非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態でするで5000ガウスのC \circ 磁石と4000ガウスのソレノイド磁石で磁場配向を行ない、塗布したものを金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロール-金属ロールの組み合わせによるカレンダー処理を(速度100m/分、線圧300kg/cm、温度90 $^{\circ}$ C)で行なった後3.8mm幅に裁断して磁気テープを作製した。

実施例2-2~2-6、および比較例2-1

実施例2-1における上層ポリウレタン2-1-1及び下層用ポリウレタン2-2-1を表2-3に示したポリウレタンに変更して、実施例1-1と同様の方法で実施例2-2~2-6及び比較例2-1の磁気テープを作製した。

実施例2-7、および比較例2-2

下層液の α -Fe $_2$ O $_3$ (平均粒径0.15 μ m、S $_{BET}$ 52m 2 /g、表面処理Al $_2$ O $_3$ 、SiO $_2$ 、pH6.5~8.0)を酸化チタン(平均粒径0.035 μ m、結晶型ルチル、TiO $_2$ 含量90%以上、表面処理層アルミナ、S $_{BET}$ 35~42m 2 /g、真比重4.1、pH6.5~8.0)とした以外は実施例2-1、比較例2-1の方法と同様に実施例2-7および比較例2-2の磁気記録媒体を作製した。

作製した実施例2-1~2-7、比較例2-1~2-2の磁気テープを、以下の測定方法によって測定し、測定結果を表2-3に示す。

測定方法

(1) 塗膜平滑性

走査プローブ顕微鏡(Digital Instrument社製Nanos

cope II) を用い、トンネル電流 10 nA、バイアス電流 400 mV で 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ の範囲を走査して 10 nm 以上の突起数を求めた比較例 2-1 を 10 としたときの相対値で示した。

(2) 電磁変換特性

DDS3 ドライブ (HP 社製 Model C1537) にて 4.7 MHz の単一周波数信号を最適記録電流で記録し、その再生出力を測定した。比較例 2-1 の再生出力を 0 dB とした相対値で示した。

(3) 繰り返し走行耐久性

60°C 90%RH 環境下に 1 週間保存したテープを 40°C 80%RH 環境下で磁性層面を DDS3 ドライブに使用されているガイド棒に接触させて荷重 10 g (T1) を加え、8 mm/秒になるように張力 (T2) を加えて引っ張り T2/T1 より下式によりガイド棒に対する磁性面の摩擦係数を求めた。

$$\text{摩擦係数} = 1 / \pi \cdot \ln (T2 / T1)$$

測定後のガイドポールの汚れを微分干渉光学顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

優秀：汚れが全くみられない。

良好：汚れが見られるが、汚れのない部分の方が多い。

不良：汚れがない部分よりも汚れがある部分の方が多い。

表 2-3

	上層 ポリウレタン	下層 ポリウレタン	塗膜 平滑性	電磁変換 特性 (dB)	繰り返し 走行耐久性
実施例 2-1	2-1-1	2-2-1	117	0.7	優秀
実施例 2-2	2-1-2	2-2-1	118	0.5	優秀
実施例 2-3	2-1-3	2-2-1	116	0.6	優秀
実施例 2-4	2-1-4	2-2-1	120	0.7	優秀
実施例 2-5	2-1-1	2-2-2	115	0.6	優秀
実施例 2-6	2-1-1	2-2-3	119	0.7	優秀
実施例 2-7	2-1-1	2-2-1	118	0.7	優秀
比較例 2-1	2-1-5	2-2-1	100	0	不良
比較例 2-2	2-1-5	2-2-1	102	0.1	不良

実施例 3

(ポリウレタン樹脂 3-1 の合成)

表3-1に示した組成のジオールを還流式冷却器、攪拌機を具備し、予め窒素置換した容器にシクロヘキサノン30%溶液に窒素気流下60℃で溶解した。次いで触媒として、ジブチルスズジラウレート60ppmを加え、更に15分間溶解した。次いで表3-1に示したジイソシアネートを加え90℃にて6時間加熱反応し、ポリウレタン樹脂溶液3-1-1を得た。

表3-1

ポリウレタン 樹脂3-1	ジオール成分					極性基 DEIS	ジイソシアネート		Mw
	DD	HBpA	NPG	DMH	PES		MDI	TDI	
ポリウレタン3-1-1	14.9	36.2	0	0	0	2.2	46.7	0	35000
ポリウレタン3-1-2	14.9	0	15.7	0	0	2.2	46.7	0	37000
ポリウレタン3-1-3	14.9	0	0	24.3	0	2.2	46.7	0	38000
ポリウレタン3-1-4	14.9	36.2	0	0	0	2.2	0	32.5	41000
ポリウレタン3-1-5	0	0	0	0	360.7	2.2	46.7	0	35000

ただし表3-1において、

DD：ダイマージオール

HBpA：水素化ビスフェノールA

NPG：ネオペンチルグリコール

DMH：ジメチロールヘプタン

PES：ポリエステルポリオール（水添ダイマー酸／イソフタル酸／ネオペンチルグリコール=1.8/2.7/5.4mol、MW=2020）

DEIS：ビス（ヒドロキシエチル）5-スルホイソフタレートナトリウム塩

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート

TDI：トリレンジイソシアネート

をそれぞれ表し、また配合量は重量部を表す。

（ポリエステルポリオールの合成）

表3-2に記載のジカルボン酸とジオール成分を常法により脱水、縮合して合成した。得られたポリエステルポリオールの重量平均分子量（Mw）を表3-2に示す。

表 3 - 2

ポリエステルオール	ジカルボン酸		ジオール成分		Mw
	種類	量(モル%)	種類	量(モル)	
ポリエステルオールA	アジピン酸	100	2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール	70	2100
			1,3-プロパンジオール	30	
ポリエステルオールB	アジピン酸	100	2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール	100	2045
ポリエステルオールC	アジピン酸	100	2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール	70	2050
			1,3-プロパンジオール	30	
ポリエステルオールD	イソフタル酸	100	2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール	70	2200
			1,3-プロパンジオール	30	
ポリエステルオールE	イソフタル酸	70	2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール	70	2150
	スルホイソフタル	30	1,3-プロパンジオール	30	

(ポリウレタン樹脂 3-2 の合成)

ポリウレタン 1-1 と同様の方法で表 3-2 に記載のポリエステルポリオールおよび表 3-3 に示した材料を用いてポリウレタン樹脂 3-2 を調製した。得られたポリウレタン樹脂 3-2 の重量平均分子量 (Mw) を表 3-3 に示す。

表 3-3

ポリウレタン 樹脂 3-2	ポリオール		鎖延長剤		ジイ ソシアネート MDI	カル基 濃度 mmol/g	Mw
	種類	量(モル)	種類	量(モル)			
ポリウレタン3-2-1	ポリエステルポリオールA	6	2-エチル-2-ブチル-1,3- プロパンジオール	100	107	3.5	51000
	ポリエステルポリオールE	3					
ポリウレタン3-2-2	ポリエステルポリオールB	6	2-エチル-2-ブチル-1,3- プロパンジオール	100	107	3.5	49500
	ポリエステルポリオールE	3					
ポリウレタン3-2-3	ポリエステルポリオールC	6	2-エチル-2-ブチル-1,3- プロパンジオール	100	107	3.3	55000
	ポリエステルポリオールE	3					
ポリウレタン3-2-4	ポリエステルポリオールD	6	2-エチル-2-ブチル-1,3- プロパンジオール	100	107	3.5	51000
	ポリエステルポリオールE	3					
ポリウレタン3-2-5	ポリエステルポリオールA	6	1,3-プロパンジオール	100	107	3.7	51500
	ポリエステルポリオールE	3					
ポリウレタン3-2-6	ポリエステルポリオールA	6	1,9-ナジオール	100	107	3.4	53000
	ポリエステルポリオールE	3					

ただし表 3-3 において、

MDI : ジフェニルメタンジイソシアネート

を表す。

実施例 3-1

(上層用磁性塗料の調製)

強磁性合金粉末 (組成: Fe 89原子%, Co 5原子%, Y 6原子%

Hc 2000Oe, 結晶子サイズ 15 nm, BET比表面積 59m²/g, 長軸径 0.12 μm, 針状比 7, σs 150 emu/g) 100部 をオープンニ

ーダーで10分間粉碎し、次いで表3-1に記載のポリウレタン3-1-1 20部（固形分）、シクロヘキサノン60部で60分間混練し、次いで

研磨剤（アルミナ 粒子サイズ0.3 μm ）	2部
カーボンブラック（粒子サイズ 40 nm）	2部
メチルエチルケトン／トルエン=1／1（重量比）	200部

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ポリイソシアネート （日本ポリウレタン製 コロネート3041）	5部（固形分）
ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	1部
メチルエチルケトン	50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、1 μm の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、上層用磁性塗料を調製した。

（下層用非磁性塗料の調製）

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （平均粒径0.15 μm 、 $S_{\text{BET}} 52 \text{ m}^2/\text{g}$ 、表面処理 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{pH} 6.5 \sim 8.0$ ）85部 をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いで塩化ビニル／酢酸ビニル／グリシジルメタクリレート=86／9／5の共重合体にヒドロキシエチルスルホネートナトリウム塩を付加した化合物（ $\text{SO}_3\text{Na} = 6 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ 、エポキシ=10⁻³ eq/g、 $M_w 30,000$ ）を7.5部及び表3に記載のポリウレタン3-2-1 10部（固形分）、シクロヘキサノン60部を加えて60分間混練し、次いで

メチルエチルケトン／シクロヘキサノン=6／4	200部
------------------------	------

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに

ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	1部
メチルエチルケトン	50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、1 μm の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層用非磁性塗料を調製した。

次いで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0.1

μm になるようにコイルバーを用いて厚さ $10\ \mu\text{m}$ のアラミド支持体の表面に塗布した。

次いで得られた下層用非磁性塗料を $1.5\ \mu\text{m}$ に、更にその直後に上層磁性塗料を乾燥後の厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ になるように、リバースロールを用いて同時重層塗布した。磁性塗料塗布された非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態では 5000 ガウスのC_o磁石と 4000 ガウスのソレノイド磁石で磁場配向を行ない、塗布したものを金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラーの組み合わせによるカレンダー処理を（速度 $100\text{m}/\text{分}$ 、線圧 $300\text{kg}/\text{cm}$ 、温度 90°C ）で行なった後、 3.8mm 幅に裁断して磁気テープとした。

実施例3-2～3-6及び比較例3-1

上層ポリウレタン3-1-1及び下層用ポリウレタン3-2-1を表3-4に示したポリウレタンに変更した点を除き実施例3-1と同様の方法で実施例3-2～3-6及び比較例3-1の磁気テープを作製した。

実施例3-7および比較例3-2

下層用非磁性塗料中の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （平均粒径 $0.15\ \mu\text{m}$ 、 $S_{\text{BET}}52\text{m}^2/\text{g}$ 、表面処理 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{pH}6.5\sim 8.0$ ）を酸化チタン（平均粒径 $0.035\ \mu\text{m}$ 、結晶型ルチル、 TiO_2 含量 90% 以上、表面処理層アルミナ、 $S_{\text{BET}}35\sim 42\text{m}^2/\text{g}$ 、真比重 4.1 、 $\text{pH}6.5\sim 8.0$ ）とした以外の点は実施例3-1および比較例3-1と同様の方法で実施例3-7および比較例3-2の磁気テープを作製した。

作製した実施例3-1～3-7、比較例3-1～3-2の磁気テープを以下の測定方法によって測定し、測定結果を表3-4に示す。

測定方法

(1) 塗膜平滑性

走査プローブ顕微鏡（Digital Instrument社製Nanoscope II）を用い、トンネル電流 10nA 、バイアス電流 400mV で $30\ \mu\text{m}\times 30\ \mu\text{m}$ の範囲を走査して 10nm 以上の突起数を求めた比較例3-1を 10 としたときの相対値で示した。

(2) 電磁変換特性

DDS3ドライブ (HP社製 Model C1537) にて4.7MHzの単一周波数信号を最適記録電流で記録し、その再生出力を測定した。比較例3-1の再生出力を0dBとした相対値で示した。

(3) 繰り返し走行耐久性

60°C90%RH環境下に1週間保存したテープを40°C80%RH環境下で磁性層面をDDS3ドライブに使用されているガイド棒に接触させて荷重10g (T1) を加え、8mm/秒になるように張力 (T2) を加えて引っ張りT2/T1よりガイド棒に対する磁性面の摩擦係数を下記の式で求めた。

$$\text{摩擦係数} = 1 / \pi \cdot \ln (T2 / T1)$$

測定は繰り返し500パスまで行い、1パス目と500パス目の摩擦係数を求めた。

測定後のガイドポールの汚れを微分干渉光学顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

優秀：汚れが全くみられない。

良好：汚れが見られるが、汚れのない部分の方が多い。

不良：汚れがない部分よりも汚れがある部分の方が多い。

表3-4

	上層 ポリレタ	下層 ポリレタ	塗膜 平滑性	電磁変換 特性 (dB)	繰り返し 走行耐久性
実施例3-1	3-1-1	3-2-1	120	0.7	優秀
実施例3-2	3-1-2	3-2-1	118	0.5	優秀
実施例3-3	3-1-3	3-2-1	118	0.6	優秀
実施例3-4	3-1-4	3-2-1	120	0.7	優秀
実施例3-5	3-1-1	3-2-2	115	0.6	優秀
実施例3-6	3-1-1	3-2-3	119	0.7	優秀
実施例3-7	3-1-1	3-2-1	121	0.7	優秀
比較例3-1	3-1-5	3-2-1	100	0	不良
比較例3-2	3-1-5	3-2-1	102	0.1	不良

実施例4

以下に実施例、比較例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。実施例中の「部」の表示は「重量部」を示す。

(ポリウレタン樹脂の合成)

表4-1において配合量とともに示す原料を、シクロヘキサノン：トルエン＝1／1（重量比）の混合溶媒中で仕込み、ワンショット法でポリウレタンを重合した。得られた重合体のガラス転移温度、重量平均分子量（Mw）を表4-1に示す。

表4-1

ポリウレタン樹脂	ジオール成分						極性基 ジイソシアネート		Tg (°C)	Mw	ウレタン基 10 ⁻³ eq/g	SO ₃ M 10 ⁻⁵ eq/g
	DD	EEPr	EBPr	HBPA	NPG	PES	DEIS	MDI				
ポリウレタンa	139.4	26.4	0	0	0	0	4	123	86	35000	3.4	6.0
ポリウレタンb	53.6	47.52	0	0	0	0	4	123	135	41000	4.3	7.6
ポリウレタンc	26.8	54.12	0	0	0	0	4	123	178	36000	4.7	8.4
ポリウレタンd	139.4	0	32	0	0	0	4	123	67	42000	3.3	5.8
ポリウレタンe	39.2	0	0	95.6	0	0	5	123	165	54000	3.7	8.3
ポリウレタンf	0	0	0	0	10.4	727.2	12	123	36	45000	1.1	5.7

ただし表4-1において、

DD：ダイマージオール

EEPr：2，2-ジエチル-1，3-プロパンジオール

EBPr：2-エチル-2-ブチル-1，3-プロパンジオール

HBPA：水素化ビスフェノールA

NPG：ネオペンチルグリコール

PES：ポリエステルポリオール（水添ダイマー酸／イソフタル酸／1，6-ヘキサンジオール＝1.8／2.7／5.4mol、MW＝2020）

DEIS：ビス（ヒドロキシエチル）5-スルホイソフタレートナトリウム塩

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート

をそれぞれ表し、また配合量は重量部を表す。

実施例4-1～4-10、および比較例4-1～4-2

（上層用磁性塗料の調製）

強磁性合金粉末（組成：Fe92%、Zn4%、Ni4%、Hc2000Oe、

結晶子サイズ15 nm、BET比表面積59 m²/g、長軸径0.12 μm、針状比7、σ_s140 emu/g) 100部 をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いでフェニルリン酸1部、メチルエチルケトン10部、シクロヘキサノン3部、トルエン3部を添加してさらに30分間混合、混練した。次に塩化ビニル系バインダー（日本ゼオン製MR110）5重量部及び表4-2のポリウレタン樹脂5部、およびメチルエチルケトン15部、メチルイソブチルケトン10部を加えて60分間混練し、次いで

研磨剤	(Al ₂ O ₃ 粒子サイズ0.3 μm)	2部
カーボンブラック	(粒子サイズ 40 nm)	2部
メチルエチルケトン		250部

を加えてサンドミルで120分間分散した。

これに

ポリイソシアネート		5部 (固形分)
	(日本ポリウレタン製 コロネート3041)	
表4-3の潤滑剤		2部
ステアリン酸		1部
メチルエチルケトン		50部

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性塗料を調製した。得られた磁性塗料を乾燥後の厚さが2.0 μmになるように、厚さ6 μmのアラミド支持体の表面にリバースロールを用いて塗布した。磁性塗料が塗布された非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態では3000 Gaussの磁石で磁場配向を行ない、さらに乾燥後、金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラーの組み合わせによるカレンダー処理を（速度100 m/分、線圧300 kg/cm、温度90℃）で行なった後6.35 mm幅にスリットしデジタルビデオテープレコーダ（DVC）用の実施例4-1～4-10、および比較例4-1～4-2テープを作製した。

実施例4-11～4-14、および比較例4-3

上層用磁性液の調製・・・実施例4-1と同様に表4-3の素材を用いて磁性

塗料を調製して用いた。

(下層用非磁性塗料の調製)

酸化チタン (平均粒径 $0.035 \mu\text{m}$ 、結晶型ルチル、 TiO_2 含有量 90% 以上、表面処理層; アルミナ、 $S_{\text{BET}} 35 \sim 42 \text{m}^2/\text{g}$ 、真比重 4.1、 $\text{pH} 6.5 \sim 8.0$) 85部とフェニルリン酸 1部をオープンニーダーで 10 分間粉碎混合し、次いで塩化ビニル系バインダー (日本ゼオン製 MR 110) 5 重量部及び表 4-1 のポリウレタン樹脂、メチルエチルケトン 10 部、シクロヘキサノン 3 部、トルエン 3 部を添加してさらに 30 分間混合、混練した。次に、及びメチルエチルケトン 15 部、メチルイソブチルケトン 10 部を加えて 60 分間混練し、次いで

カーボンブラック (粒子サイズ 40nm) 2 部

メチルエチルケトン 200 部

を加えてサンドミルで 120 分間分散した。これに

表 4-2 の潤滑剤 2 部

ステアリン酸 1 部

メチルエチルケトン 50 部

を加え、さらに 20 分間攪拌混合したあと、 $1 \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性塗料を調製した。

得られた非磁性塗料を $1.0 \mu\text{m}$ に、さらにその直後に磁性塗料を乾燥後の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ になるように、厚さ $6 \mu\text{m}$ のアラミド支持体の表面にリバーロールを用いて同時重層塗布した。

磁性塗料が塗布された非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態では 3000 ガウスの磁石で磁場配向を行ない、さらに乾燥後、金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラー-金属ローラーの組み合わせによるカレンダー処理を (速度 $100 \text{m}/\text{分}$ 、線圧 $300 \text{kg}/\text{cm}$ 、温度 90°C) で行なった後、 6.35mm 幅に裁断し、実施例 4-11~4-14、および比較例 4-3 の磁気テープを作製した。

得られたテープの特性を以下の測定方法によって測定し、その結果を表 4-2、4-3 に示す。

〔測定方法〕

(1) 電磁変換特性

試料テープにドラムテスターを用いて記録波長 $0.5\mu\text{m}$ 、ヘッド速度 10m/秒 の条件で記録し再生した。基準テープ（比較例4-1）C/Nを0dBとしたときのテープの相対的なC/Nを評価した。

(2) 磁性層表面粗さRa

デジタルオプチカルプロファイメーター（WYKO製）を用いた光干渉法により、カットオフ 0.25mm の条件で中心線平均粗さをRaとした。

(3) 耐久性

a) スチル耐久性

40°C $80\%RH$ 環境下でデジタルビデオテープレコーダ（松下電器製NV-BJ1）を用いてスチル状態にし、再生出力が 50% になるまでの時間を測定して、スチル耐久性として示した。

b) 摩擦係数

60分長のテープをデジタルビデオテープレコーダ（松下電器製NV-BJ1）を用いて 40°C 、 $10\%RH$ 環境下で100回連続繰り返し走行させ、走行前後のテープ磁性層表面の摩擦係数を 23°C 、 $50\%RH$ 環境で測定した。

表4-2

	表4-1 のポリウ レタン	潤滑剤	C/N	表面粗さ Ra (nm) 直後 経時		走行耐久性		
						スル耐久性 (分)	摩擦係数	
							走行前	走行後
実施例4-1	a	ネオペンチルグリコールジオレート	2.3	1.9	1.9	120以上	0.29	0.32
実施例4-2	b	ネオペンチルグリコールジオレート	2.4	1.8	2.1	120以上	0.28	0.31
実施例4-3	c	ネオペンチルグリコールジオレート	2.2	1.8	2.1	120以上	0.3	0.31
実施例4-4	d	ネオペンチルグリコールジオレート	2.2	1.9	2	120以上	0.3	0.31
実施例4-5	e	エチレングリコールジオレート	2.3	2.1	2.1	120以上	0.29	0.32
実施例4-6	e	ネオペンチルグリコールジミリスレート	2.4	1.9	2.1	120以上	0.29	0.31
実施例4-7	e	ネオペンチルグリコールジオレート	2.3	1.8	2.2	120以上	0.28	0.31
実施例4-8	e	ネオペンチルグリコールジラウレート	2.4	1.9	2	120以上	0.29	0.3
実施例4-9	e	ネオペンチルグリコールジテカレート	2.4	1.9	2.2	120以上	0.29	0.31
実施例4-10	e	ネオペンチルグリコールジオクタレート	2.3	1.9	2.1	120以上	0.29	0.31
比較例4-1	f	ネオペンチルグリコールジオレート	0.2	3.8	6.5	20	0.35	0.43
比較例4-2	f	ブチルステアレート	0	4.1	6.7	5	0.38	0.59

表4-3

	表4-1 のポリウ レタン	潤滑剤	C/N	表面粗さ Ra (nm) 直後 経時		走行耐久性		
						スル耐久性 (分)	摩擦係数	
							走行前	走行後
実施例4-11	上層	ネオペンチルグリコールジオレート	3.1	1.4	1.7	120以上	0.28	0.3
	下層	ネオペンチルグリコールジオレート						
実施例4-12	c	エチレングリコールジオレート	2.9	1.4	1.6	120以上	0.28	0.31
	c	エチレングリコールジオレート						
実施例4-13	e	ネオペンチルグリコールジラウレート	2.8	1.6	1.7	120以上	0.3	0.31
	e	ネオペンチルグリコールジラウレート						
比較例4-3	f	ブチルステアレート	1	2.8	3.5	5	0.39	0.64
	f	ブチルステアレート						

産業上の利用可能性

本発明の磁気記録媒体のポリウレタン樹脂からなる結合剤は、磁性体をバイン

ダー、溶剤中で分散するときに、磁性体に吸着したバインダー分子鎖の広がりを大きくするような構造をとりやすいため分散性を向上することができた。これによって磁気記録媒体の電磁変換特性を向上させることができた。

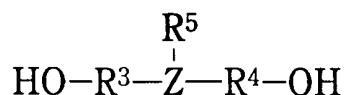
また、本発明のポリウレタン樹脂では従来よく用いられてきたポリエステルポリウレタン（ポリエステルポリオールをジイソシアネートで重合したポリウレタン）やポリエーテルポリウレタン（ポリエーテルポリオールをジイソシアネートで重合したウレタン）と違って基本的にエステル結合、エーテル結合を持たないので、高温、高湿環境下での劣化、分解を受けにくくし、磁気記録媒体の長期保存性を大きく向上させる。特に従来のポリエステルポリオールを用いたポリウレタンではエステル結合部分の加水分解やポリエーテルウレタンのエーテル結合の熱分解が問題となっていたが、本願のポリウレタンでは本質的にこの問題を解決することができる。

また、ポリエステルポリオールの酸成分に水添ダイマー酸を使用してポリマー全体の疎水性を高め耐加水分解性を向上させる従来のポリウレタンは、エステル結合を含有するポリエステル系のウレタンである以上本質的にこの問題を解決することはできない。とくに、最近の微粒子金属磁性体を用いた磁気記録媒体では磁性体の表面の触媒活性は高くバインダーの分解反応も促進されるため重要な問題であったが、本発明のポリウレタンはこのような問題点も解決することができた。

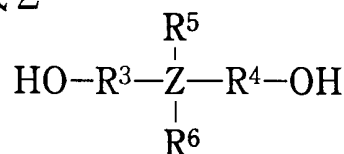
請求の範囲

1. 支持体上に強磁性粉末と結合剤を分散した磁性層を有する磁気記録媒体において、前記結合剤が環状構造および長鎖アルキル鎖を有するジオール化合物とジイソシアネート化合物を重合して得られるポリウレタン樹脂 1 を含有することを特徴とする磁気記録媒体。
2. 前記支持体と前記磁性層の間に無機粉体または磁性粉体の少なくともいずれか一方と結合剤とを分散させてなる下層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層または下層の少なくともいずれか一方の結合剤がポリウレタン樹脂 1 を含有することを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。
3. ポリウレタン樹脂 1 がダイマージオール及び中鎖アルキル分岐鎖を有する脂肪族ジオールをジオール成分として含むポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の磁気記録媒体。
4. 前記ポリウレタン樹脂が $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ 、スルホベタイン基、ホスホベタイン基、スルファミン酸、スルファミン酸塩基から選ばれる少なくとも 1 種以上の極性基を $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有することを特徴とする請求項 3 記載の磁気記録媒体。
5. 中鎖アルキル分岐鎖を有する脂肪族ジオールの分岐アルキル基の炭素数が 2 ないし 18 であることを特徴とする請求項 3 記載の磁気記録媒体。
6. 前記ポリウレタン樹脂 1 と環状構造を有するポリエーテルポリオールからなるポリウレタン樹脂 2 を含むことを特徴とする請求項 2 記載の磁気記録媒体。
7. 前記ジオール化合物が式 1 または式 2 から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

式 1



式 2



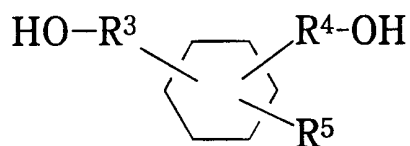
ただし、Zはベンゼン環、ナフタレン環、シクロヘキサン環から選ばれる。

R^3 、 R^4 は、炭素数1～18のアルキレン基

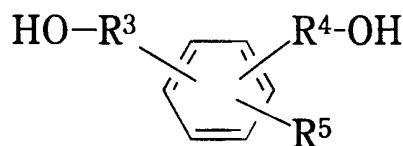
R^5 、 R^6 は、炭素数2～18のアルキル基

8. ジオール化合物が式3～式6から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6記載の磁気記録媒体。

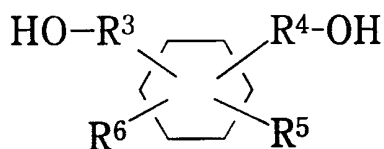
式3



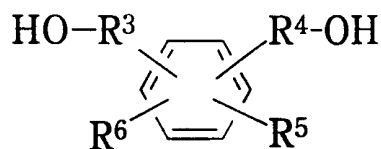
式4



式5



式6

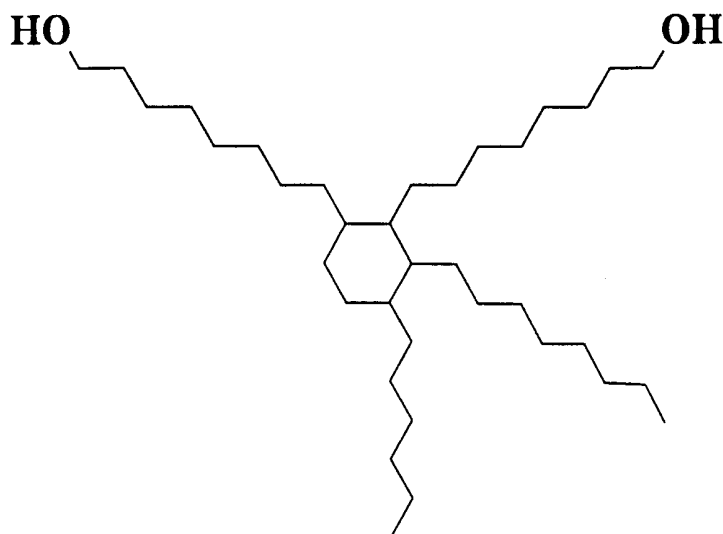


ただし、 R^3 、 R^4 は、炭素数1～18のアルキレン基

R^5 、 R^6 は、炭素数2～18のアルキル基

9. 前記ジオール化合物が式7で示されるダイマージオールであることを特徴とする請求項6記載の磁気記録媒体。

式7



10. 前記ポリウレタン樹脂2がポリウレタン中に1~6mm/gのエーテル基を有するポリオール10~50重量%と環状構造を有するジオールからなる鎖延長剤15~50重量%と有機ジイソシアネートからなるからなるポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項6記載の磁気記録媒体。

11. 前記磁性層の結合剤としてポリウレタン樹脂1を含み、前記下層の結合剤としてポリウレタン樹脂2を含むことを特徴とする請求項6記載の磁気記録媒体。

12. 前記結合剤が前記ポリウレタン樹脂1と、ポリエステルポリオールと鎖延長剤とジイソシアネート化合物を重合して得られるポリウレタン樹脂3を含み、該ポリエステルポリオールは、二塩基酸として脂肪族二塩基酸を含み、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をジオール成分として含み、該鎖延長剤はアルキル分岐側鎖を持つ脂肪族ジオールを鎖延長剤として含むことを特徴とする請求項2記載の磁気記録媒体。

13. 前記ジオール化合物が前記式1または前記式2から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項12記載の磁気記録媒体。

14. 前記ジオール化合物が前記式3~前記式6から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項12記載の磁気記録媒体。

15. 前記ジオール化合物が前記式7で示されるダイマージオールであることを特徴とする請求項12記載の磁気記録媒体。

16. 前記磁性層の結合剤として前記ポリウレタン樹脂1を含み、前記下層の結合剤として前記ポリウレタン樹脂3を含むことを特徴とする請求項12記載の磁気記録媒体。

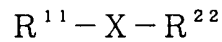
17. 前記ポリウレタン樹脂1は、ポリウレタン中にダイマージオールを10重量%以上含むポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項12記載の磁気記録媒体。

18. 前記ポリウレタン樹脂3のポリウレタン中のウレタン基濃度が2.5~4.5mmol/gであることを特徴とする請求項12記載の磁気記録媒体。

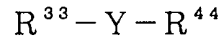
19. 非磁性支持体上に強磁性粉末と結合剤を分散した磁性層を有する磁気記録媒体において、該結合剤が前記ポリウレタン樹脂1を含有するとともに、該磁性層に式8あるいは式9から選ばれるジエステル化合物を含むことを特徴とする請

求項 1 または 2 記載の磁気記録媒体。

式 8



式 9



ただし、 R^{11} 、 R^{22} ：炭素数 5～21 の脂肪酸残基

R^{33} 、 R^{44} ：炭素数 5～21 の 2 価アルコール基

X：炭素数 2～10 の 2 価アルコール残基

Y：炭素数 3～10 のジカルボン酸残基

20. 前記ポリウレタン樹脂 1 を形成するジオール化合物が式 1 または式 2 から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 19 記載の磁気記録媒体。

21. 前記ジオール化合物が式 3～式 6 から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 18 記載の磁気記録媒体。

22. 前記ジオール化合物が式 7 で示されるダイマージオールであることを特徴とする請求項 19 記載の磁気記録媒体。

23. 前記ポリウレタン樹脂 1 はジオール成分として分子量 800 以上のポリエステルポリオールを含有しないポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項 19 記載の磁気記録媒体。

24. 前記ポリウレタン樹脂 1 が $-SO_3M$ 、 $-SO_4M$ 、 $-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_4M_2$ から選ばれる少なくとも 1 種の極性基を $1 \times 10^{-6} \text{ eq/g} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有するポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項 1 または請求項 19 記載の磁気記録媒体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/03842A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ G11B5/702, C09D175/04

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.Cl⁶ G11B5/702, C09D1/00-201/10, C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP, 11-96539, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 9 April, 1999 (09. 04. 99), Claims ; Par. No. [0013] ; Examples (Family: none)	1-5, 7-9
P, X	JP, 10-320747, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 4 December, 1998 (04. 12. 98), Claims ; Examples (Family: none)	1-2, 6-7, 10-18
X	JP, 2-276811, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 13 November, 1990 (13. 11. 90), Claims ; page 2, upper left column, line 17 to lower left column, line 18 (Family: none)	1-2, 6-8, 10-14, 16, 18-21, 23-24
Y	JP, 8-167137, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 June, 1996 (25. 06. 96), Claims ; Examples & US, 5700541, A	19-21, 23-24
Y	JP, 1-223623, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 6 September, 1989 (06. 09. 89), Claims ; page 2, lower right column (Family: none)	19-21, 23-24

 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
12 October, 1999 (12. 10. 99)Date of mailing of the international search report
26 October, 1999 (26. 10. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ G11B5/702, C09D175/04

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.Cl⁶ G11B5/702, C09D1/00-201/10,
C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04

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

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)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

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
P, X	JP, 11-96539, A (富士写真フィルム株式会社), 9.4月. 1999 (09.04.99), 特許請求の範囲、【0013】、各実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7-9
P, X	JP, 10-320747, A (富士写真フィルム株式会社), 4.12月. 1998 (04.12.98), 特許請求の範囲、各実施例 (ファミリーなし)	1-2, 6-7, 10-18

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 12.10.99	国際調査報告の発送日 26.10.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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) 安藤 達也 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
X	JP, 2-276811, A (日立マクセル株式会社), 13. 1 1月. 1990 (13. 11. 90), 特許請求の範囲、2頁左上 欄17行-左下欄18行 (ファミリーなし)	1-2, 6-8, 10-14, 16, 18-21, 23-24
Y	JP, 8-167137, A (富士写真フィルム株式会社), 2 5. 6月. 1996 (25. 06. 96), 特許請求の範囲、各実 施例&US, 5700541, A	19-21. 23-24
Y	JP, 1-223623, A (日立マクセル株式会社), 6. 9 月. 1989 (06. 09. 89), 特許請求の範囲、2頁右下欄 (ファミリーなし)	19-21. 23-24