

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4534574号  
(P4534574)

(45) 発行日 平成22年9月1日 (2010.9.1)

(24) 登録日 平成22年6月25日 (2010.6.25)

(51) Int.Cl.  
G 1 1 B 5/738 (2006.01)

F I  
G 1 1 B 5/738

請求項の数 4 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2004-128372 (P2004-128372)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成16年4月23日 (2004.4.23)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2005-310311 (P2005-310311A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成17年11月4日 (2005.11.4)	(74) 代理人	100101719
審査請求日	平成19年3月1日 (2007.3.1)		弁理士 野口 恭弘
		(72) 発明者	村山 裕一郎
			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
		(72) 発明者	橋本 博司
			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
		審査官	蔵野 雅昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非磁性支持体上に、放射線硬化性化合物含有層を放射線照射によって硬化させた放射線硬化層及び強磁性微粉末を結合剤中に分散した磁性層を、この順に有する磁気記録媒体であって、

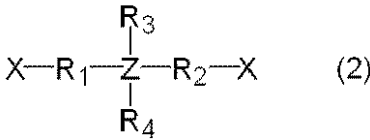
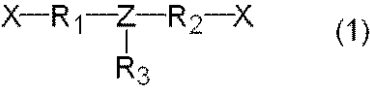
前記放射線硬化性化合物は、アルキル基、環状構造及び分子内に2個以上の放射線硬化性官能基を有し、

前記放射線硬化性化合物の分子量が500～5,000であり、

前記放射線硬化性化合物が式(1)又は式(2)から選ばれる構造を有することを特徴とする

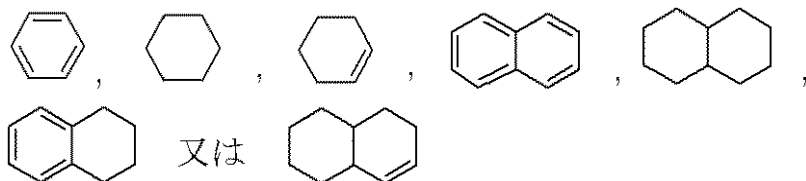
磁気記録媒体。

【化 1】



式(1)及び(2)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキレン基を表し、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれ独立に、炭素数2～18のアルキル基を表し、Zは

【化2】



より導かれる3価又は4価の残基を表し、Xはウレタン結合残基又はエステル結合残基を表し、ウレタン結合残基は $-NHCOOR$ であり、エステル結合残基はカルボン酸エステル残基( $-OCO-R$ 又は $-COO-R$ )であり、Rは共に末端にエチレン性不飽和基を有する1価の有機基を表す。

10

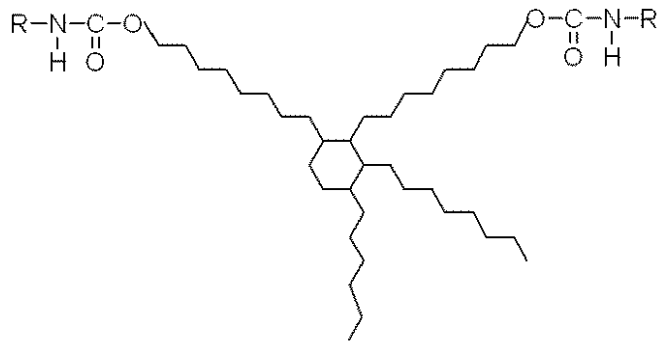
【請求項2】

前記 $R_3$ 及び $R_4$ が、それぞれ独立に、炭素数6～18のアルキル基を表す請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】

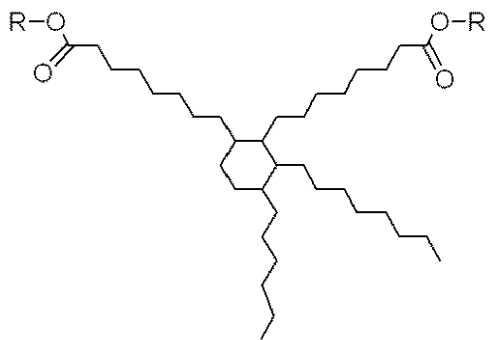
前記放射線硬化性化合物が式(3)～(6)いずれか1つで示される構造を有する請求項1又は2記載の磁気記録媒体。

## 【化 3】



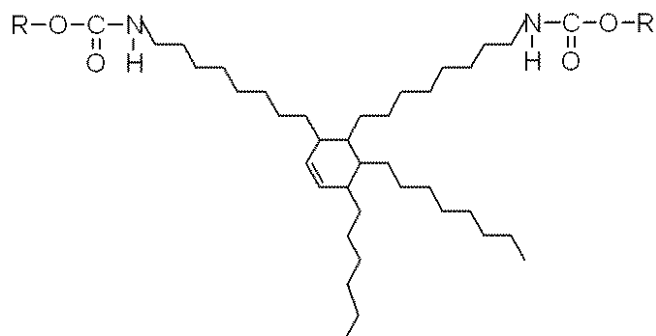
(3)

10



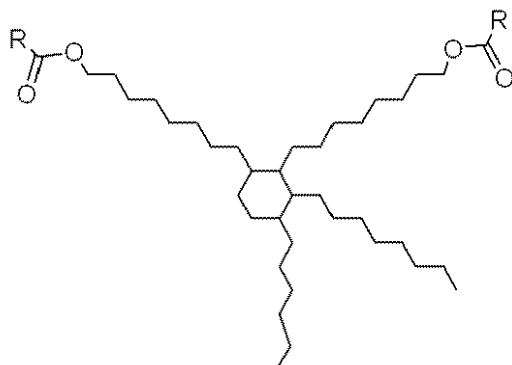
(4)

20



(5)

30



(6)

40

式(3)～(6)中、Rは末端にエチレン性不飽和基を有する1価の有機基を表し、同一分子内で同一でも異なってもよい。

## 【請求項 4】

放射線硬化層と磁性層との間に、非磁性粉末を結合剤中に分散させた非磁性層を有する請求項1～3いずれか1つに記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、磁気テープや磁気ディスク等の磁気記録媒体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

オーディオ用、ビデオ用、コンピュータ用などのテープ状磁気記録媒体及びフレキシブルディスクなどのディスク状磁気記録媒体として、 $\gamma$ -酸化鉄、Co含有酸化鉄、酸化クロム、強磁性金属粉末などの強磁性粉末を結合剤中に分散させた磁性層を支持体上に設けた磁気記録媒体が用いられている。磁気記録媒体に用いられている支持体としては、一般に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などが用いられている。これらの支持体は延伸し高度に結晶化されているため機械的強度が強く耐溶剤性に優れている。

10

## 【0003】

強磁性粉末を結合剤中に分散させた塗布液を支持体に塗布して得られる磁性層は、強磁性粉末の充填度が高く破断伸びが小さく脆いため、機械的な力を加えることにより簡単に破壊され、支持体から剥離することがある。そこで、支持体上に下塗り層を設けて、磁性層を支持体上に強く接着させることが行われている。

## 【0004】

例えば、支持体上に、電子線などの放射線により硬化する官能基をもつ化合物、即ち放射線硬化性化合物を用いて放射線硬化層を形成した磁気記録媒体が知られている（特許文献1～5参照）。しかし、これらの放射線硬化性化合物は架橋が十分でないため、得られる放射線硬化層塗膜の耐久性及び保存性が不十分であった。特に、磁性体として微粒子磁性体を用いた磁気記録媒体では十分な耐久性が得られなかった。

20

## 【0005】

【特許文献1】特開昭60-133530号公報

【特許文献2】特開昭60-133531号公報

【特許文献3】特開昭57-040747号公報

【特許文献4】特開昭58-146024号公報

【特許文献5】特開2001-084582号公報

## 【発明の開示】

30

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明が解決しようとする課題は、長期保存性及び電磁変換特性の優れた磁気記録媒体を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明が解決しようとする上記課題は、非磁性支持体上に、放射線硬化性化合物含有層を放射線照射によって硬化させた放射線硬化層及び強磁性微粉末を結合剤中に分散した磁性層を、この順に有する磁気記録媒体であって、前記放射線硬化性化合物は、アルキル基、環状構造及び分子内に2個以上の放射線硬化性官能基を有することを特徴とする磁気記録媒体によって解決された。

40

放射線硬化層と磁性層との間に、非磁性粉末を結合剤中に分散させた非磁性層を有していてもよい。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明の磁気記録媒体に使用する放射線硬化性化合物は、ダイマー酸や水添ダイマー酸に代表される長鎖アルキル基を有しているために、従来技術で使用されているアクレート化合物であるポリエステル系、ポリエーテル系に比べて疎水性であり、塗膜を高湿環境下で保存した際の吸湿が抑制できるので保存性に優れる。また、放射線硬化性官能基を分子内に2個以上有しているため、高い架橋密度が得られ、未反応のモノマー成分を少なくで

50

きる。そのため、長期保存時の塗膜表面への未反応モノマー析出による耐久性低下などの欠点も改良できる。

また、環状構造を有するとともに長鎖アルキル鎖を有することで適度に伸性があるので走行により塗膜エッジの脱落によるドロップアウト増加などの故障も低減できる。

更に本発明の放射線硬化層を支持体上に設けることで支持体の突起を埋めることもでき、平滑性に優れた磁気記録媒体が得られ高い電磁変換特性も得ることもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

I. 放射線硬化層

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、放射線硬化性化合物含有層を放射線照射によって硬化させた放射線硬化層を有する。

【0010】

<放射線硬化性化合物>

本発明における放射線硬化層に含まれる「放射線硬化性化合物」とは、紫外線または電子線などの放射線を照射すると重合または架橋を開始し、高分子化して硬化する性質を有するウレタン結合含有化合物またはカルボン酸エステル結合含有化合物をいう。放射線硬化性化合物は、外部からエネルギー（紫外線または電子線）を与えない限り反応が進行しない。このため、放射線硬化性化合物を含む塗布液は、紫外線または電子線を照射しない限り粘度が安定しており、高い塗膜平滑性を得ることができる。また、紫外線または電子線による高いエネルギーにより瞬時に反応が進むため、放射線硬化性化合物を含む塗布液では高い塗膜強度を得ることができる。

なお、本発明で用いられる放射線には、電子線（線）、紫外線、X線、線、線などの各種の放射線が含まれる。

【0011】

本発明に用いる放射線硬化性化合物は、長鎖アルキル基、環状構造及び分子内に2個以上の放射線硬化性官能基を有することを特徴とする。

ここでアルキル基としては、炭素数2以上のアルキル基が好ましく、炭素数6以上の長鎖アルキル基であることがより好ましい。

放射線硬化性官能基とは、放射線照射により、硬化反応を生じる官能基をいい、本発明では、エチレン性不飽和二重結合基が好ましい。また、放射線硬化性官能基として、アリロキシ基、アクリロイル基またはメタクリロイル基がさらに好ましく、アクリロイル基および/またはメタクリロイル基が特に好ましく、アクリロイル基が最も好ましい。

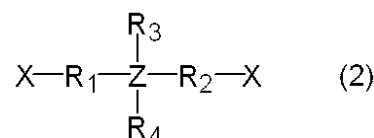
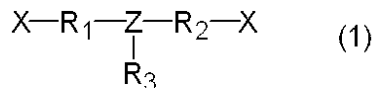
放射線硬化性官能基は1分子中に2個以上であるが、2～20個であることが好ましく、3～10個であることがより好ましい。上記範囲であると、十分な硬化性が得られ、樹脂溶液もゲル化しないので貯蔵安定性も良好となる。

【0012】

本発明においては、式(1)又は(2)から選ばれる構造を有する放射線硬化性化合物を用いることが好ましい。

【0013】

【化1】



式(1)及び(2)中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキレン基を表し、炭素数6～18のアルキレン基が好ましく、炭素数6～10のアルキレン基が

10

20

30

40

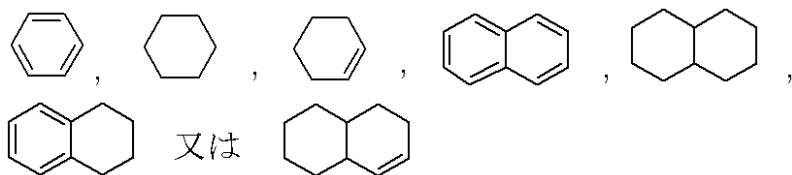
50

より好ましい。

$R_3$  及び  $R_4$  は、それぞれ独立に、炭素数 2 ~ 18 のアルキル基を表すが、炭素数 6 ~ 18 のアルキル基が好ましく、炭素数 6 ~ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 7 ~ 10 のアルキル基が特に好ましい。

Z は

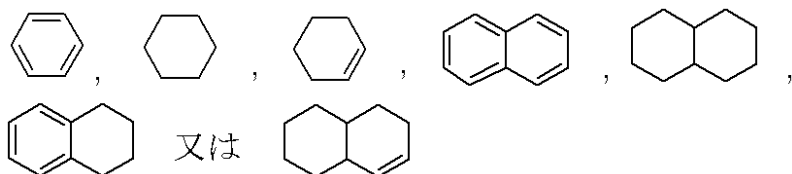
【化 2】



10

より導かれる 3 価又は 4 価の残基を表すが、

【化 3】



から水素原子を 3 個又は 4 個除いた基であることが好ましい。

X はウレタン結合残基またはエステル結合残基を表す。ウレタン結合残基は -NHCOOR であり、エステル結合残基は、好ましくは、カルボン酸エステル残基 (-OCO-R 又は -COO-R であり、好ましくは -OCO-R である。) であり、ここで、R は共に末端にエチレン性不飽和基を有する 1 価の有機基を表す。

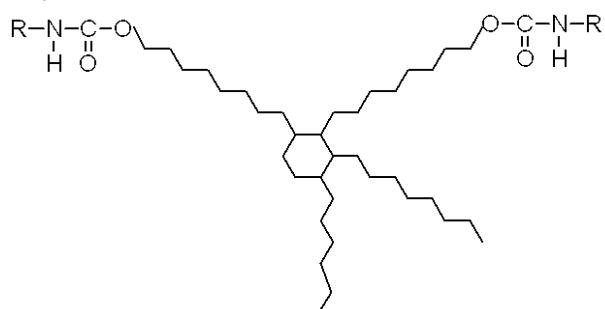
20

【0014】

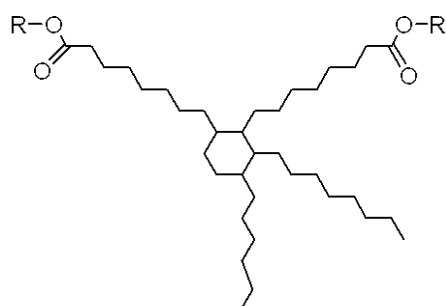
本発明においては、放射線硬化性化合物として、下記式 (3) ~ (6) いずれか 1 つで表される構造を有する化合物を使用することがより好ましい。

【0015】

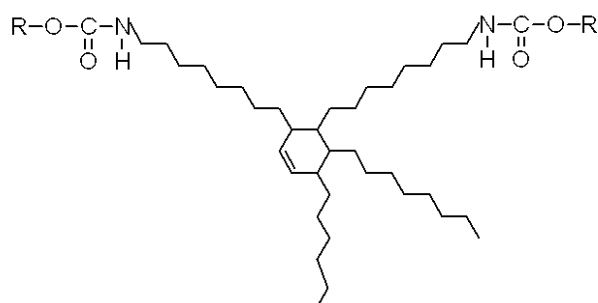
## 【化 4】



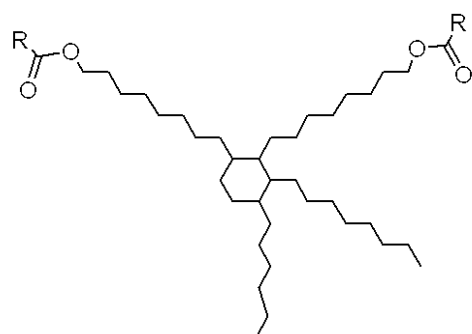
(3)



(4)



(5)



(6)

式(3)～(6)中、Rは1価の有機基を表し、同一分子内で同一でも異なってもよい。

## 【0016】

上記の構造を有する化合物として、以下の方法で得られるポリエステル(メタ)アクリレート及びポリウレタン(メタ)アクリレートをを用いることができる。

ここで、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及び/またはメタクリレートの両方の構造をとり得ることを表す省略的表記である。

## 【0017】

## (1) ポリエステル(メタ)アクリレート

本発明に使用できるポリエステル(メタ)アクリレートは、下式(7)及び(8)に代表されるダイマー酸、水添ダイマー酸に水酸基(以下、「OH基」とも記載する。)及び放射線硬化性官能基を有する化合物を脱水縮合で反応させて得ることができる。

## 【0018】

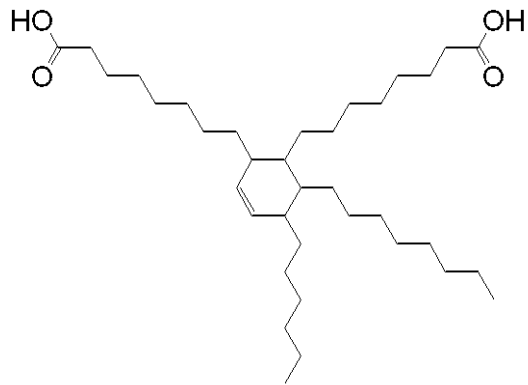
10

20

30

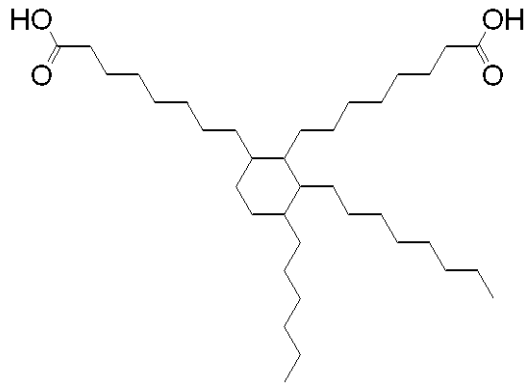
40

【化 5】



(7)

10



(8)

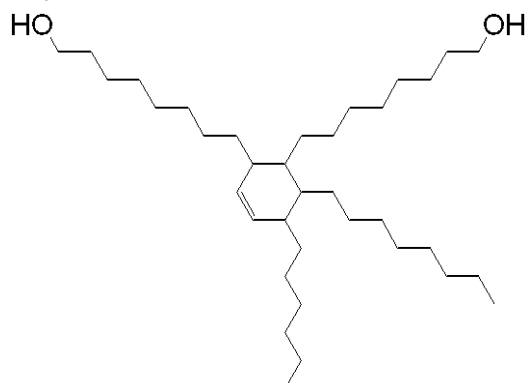
20

【 0 0 1 9 】

また、式 ( 9 ) 及び式 ( 1 0 ) に代表されるダイマージオール、水添ダイマージオールにアクリル酸やメタクリル酸を反応させて得ることもできる。

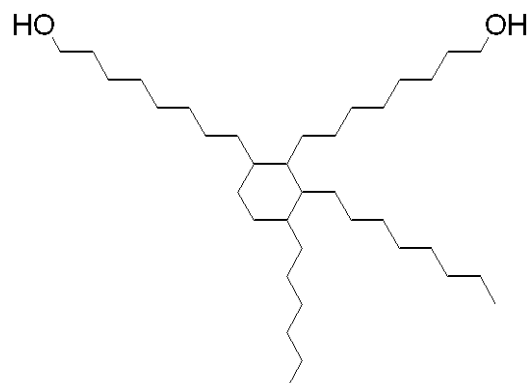
【 0 0 2 0 】

【化 6】



(9)

30



(10)

40

【 0 0 2 1 】

その他、前記の式 ( 7 )、( 8 ) の化合物と公知のグリコール、必要に応じてジカルボ

50



ン酸を末端カルボン酸になるように縮合反応させたポリエステル化合物にOH基及び放射線硬化官能基を有する化合物を脱水縮合で反応させてもよいし、末端ジオールになるように縮合反応させたポリエステルポリオールにアクリル酸やメタクリル酸を反応させてもよい。

#### 【0022】

OH基及び放射線硬化官能基を有する化合物としてはペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ジトリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンジアルキルエーテル、ペンタエリスリトールトリアルキルエーテル、ヒドロキシアクリレート等が例示できる。

#### 【0023】

##### (2) ポリウレタン(メタ)アクリレート

本発明に使用するポリウレタン(メタ)アクリレートは、前記の式(9)、(10)で示したダイマージオール、水添ダイマージオールに公知のジイソシアネート化合物を末端NCOになるようにウレタン化反応させた後に、前記のOH基及び放射線硬化性官能基を有する化合物を反応させて得ることができる。

#### 【0024】

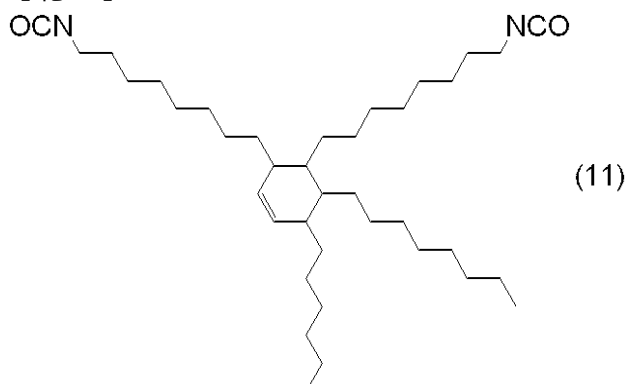
ジイソシアネート化合物としてはTDI(トリレンジイソシアネート)、MDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)、p-フェニレンジイソシアネート、o-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどを用いることが好ましい。

#### 【0025】

また、式(11)で示されるようなダイマージイソシアネートに前記のOH基及び放射線硬化性官能基を有する化合物を反応させて得ることもできる。必要に応じて公知のジオール、ポリオール成分を併用した末端NCOウレタンプレポリマーにOH基及び放射線硬化性官能基を有する化合物を反応させて得ることもできる。

#### 【0026】

##### 【化7】



#### 【0027】

長鎖アルキル基、環状構造及び放射線硬化官能基を分子内に2個以上有する化合物の分子量は500~5,000が好ましい。上記範囲内にあると、未反応物が塗膜表面に析出することがなく、また好適な粘度を有するために十分な平滑性が得られるので好ましい。

#### 【0028】

本発明の放射線硬化層には前記ポリエステル(メタ)アクリレート及びポリウレタン(メタ)アクリレート以外に、公知の放射線硬化性化合物を併用することもできる。

併用する放射線硬化性化合物としてはアクリロイル基を2官能以上有するものが好ましい。

併用する好ましい化合物としては、5 - エチル - 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 1 , 1 ' - ジメチルエチル ) - 5 - ( ヒドロキシメチル ) - 1 , 3 - ジオキサンジアクリレート、テトラヒドロフランジメタノールジアクリレート、3 , 9 - ビス ( 1 , 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ ( 5 , 5 ) ウンデカンジアクリレート等の環状構造を有するものや、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等の4官能以上のアクリロイル基を有するものが挙げられる。

#### 【0029】

放射線硬化層の厚みは0.1 ~ 1.0  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.3 ~ 0.7  $\mu\text{m}$ が更に好ましい。上記範囲内であると、十分な平滑性が得られると共に、支持体との密着性が良好であるため好ましい。

#### 【0030】

放射線硬化層の硬化後のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は80 ~ 150 が好ましく、100 ~ 130 が更に好ましい。ガラス転移温度が上記範囲内であると、塗布工程で粘着故障を生じることがなく、また、好適な塗膜強度が得られるので好ましい。

#### 【0031】

放射線硬化層の弾性率は1.5 ~ 4 GPaが好ましい。上記範囲内であると、塗膜が粘着故障を起こすことがなく、また、良好な塗膜強度が得られるため好ましい。

#### 【0032】

放射線硬化層の平均粗さ ( $R_a$ ) は、カットオフ値0.25  $\mu\text{m}$ において、1 ~ 3 nmが好ましい。上記範囲内にあると、塗布工程でパスロールへの貼り付き故障を起こすことがなく、また、十分な磁性層の平滑性が得られるので好ましい。

#### 【0033】

本発明において硬化反応に使用される放射線は電子線や紫外線を用いることができる。紫外線を使用する場合には前記の化合物に光重合開始剤を添加することが必要となる。電子線硬化の場合は重合開始剤が不要であり、透過深さも深いので好ましい。

電子線加速器としてはスキャニング方式、ダブルスキャニング方式あるいはカーテンビーム方式が採用できるが、好ましいのは比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式である。電子線特性としては、好ましくは加速電圧が30 ~ 1,000 kV、より好ましくは50 ~ 300 kVであり、好ましくは吸収線量が0.5 ~ 20 Mrad、より好ましくは2 ~ 10 Mradである。加速電圧が上記範囲内であると、十分なエネルギー透過量と、良好なエネルギー効率が得られるので好ましい。電子線を照射する雰囲気は窒素パージにより酸素濃度を200 ppm以下にすることが好ましい。酸素濃度が低いと、表面近傍の架橋、硬化反応が阻害されないのが好ましい。

#### 【0034】

紫外線光源としては、水銀灯が用いられる。水銀灯は20 ~ 240 W/cmのランプを用い、速度0.3 ~ 20 m/分で使用される。基体と水銀灯との距離は一般に1 ~ 30 cmであることが好ましい。

紫外線硬化に用いる光重合開始剤として光ラジカル重合開始剤が用いられる。詳細は例えば「新高分子実験学第2巻 第6章 光・放射線重合」(共立出版1995発行、高分子学会編)に記載されているものを使用できる。具体例としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンジルエチルケタール、ベンゾインイソブチルケトン、ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - 2ジエトキシアセトフェノン、などがある。芳香族ケトンなどの光重合開始剤の混合比率は、放射線硬化性化合物100重量部に対し好ましくは0.5 ~ 20重量部、より好ましくは2 ~ 15重量部、さらに好ましくは3 ~ 10重量部である。

#### 【0035】

放射線硬化装置、条件などについては「UV・EB硬化技術」((株)総合技術センタ

10

20

30

40

50

ー発行)や「低エネルギー電子線照射の応用技術」(2000、(株)シーエムシー発行)などに記載されている公知のものをを用いることができる。

【0036】

## II. 磁性層

### <強磁性粉末>

本発明における磁性層に含まれる強磁性粉末は、針状及び平板状の強磁性粉末のいずれも用いることができる。針状強磁性粉末として、強磁性金属粉末を用いることが好ましく、平板状強磁性金属粉末として強磁性六方晶フェライト粉末を用いることが好ましい。

【0037】

(強磁性金属粉末)

本発明の磁気記録媒体に使用される強磁性金属粉末は、針状でありコバルト含有強磁性酸化鉄又は強磁性合金粉末が好ましい。 $S_{\text{BET}}$ (BET法による比表面積)は好ましくは $40 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $50 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である。結晶子サイズは好ましくは $12 \sim 25 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $13 \sim 22 \text{ nm}$ であり、特に好ましくは $14 \sim 20 \text{ nm}$ である。長軸長は好ましくは $20 \sim 70 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $30 \sim 50 \text{ nm}$ である。

【0038】

強磁性金属粉末としては、イットリウムを含むFe、Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni-Feが挙げられ、強磁性金属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 $0.5 \sim 20$ 原子%が好ましく、更に好ましくは、 $5 \sim 10$ 原子%である。上記範囲内にあると、強磁性金属粉末が高 $\gamma$ 化され、良好な磁気特性と電磁変換特性が得られるので好ましい。また、鉄の含有量が適当であるので良好な磁気特性及び、電磁変換特性が得られるので好ましい。

【0039】

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。

【0040】

本発明の、コバルト、イットリウムを導入した強磁性金属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、 $\text{FeOOH}$ 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 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 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 $\text{FeOOH}$ 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 $\text{FeCO}_3$ 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 $\text{FeOOH}$ 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。

【0041】

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。

## 【 0 0 4 2 】

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。

## 【 0 0 4 3 】

本発明の強磁性金属粉末には、イットリウム以外にもネオジウム、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、塩化ネオジウム、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、硝酸ネオジウム、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。

## 【 0 0 4 4 】

( 強磁性六方晶フェライト粉末 )

本発明において、平板状強磁性粉末として、強磁性六方晶フェライト粉末を用いることが好ましい。

強磁性六方晶フェライト粉末として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、C o 置換体等がある。具体的にはマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及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トプランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、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、Zrなどの原子を含んでもかまわない。一般には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することができる。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。

## 【 0 0 4 5 】

平板状強磁性粉末の板径は10 ~ 50 nmであることが好ましい。粒子サイズは六角板径で10 ~ 50 nmであることが好ましい。

磁気抵抗ヘッドで再生する場合は、低ノイズにする必要があり、板径は10 ~ 40 nmが好ましい。上記範囲内にあると、熱揺らぎの影響を受けず安定な磁化が望めるとともに、ノイズが低いため、高密度磁気記録に好適であり、好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

板状比(板径/板厚)は1 ~ 15が望ましい。さらに好ましくは2 ~ 7である。板状比が上記範囲内にあると、磁性層中の充填性が高く、また十分な配向性が得られるので好ましい。さらに、粒子間のスタッキングによるノイズが小さくなるので好ましい。

この粒子サイズ範囲の $S_{\text{BET}}$ (BET法による比表面積)は10 ~ 200 m<sup>2</sup>/gを示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符号する。結晶子サイズは好ましくは50 ~ 450、より好ましくは100 ~ 350である。

## 【 0 0 4 7 】

粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化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事で比較できる。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であることが好ましい。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。たと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。

## 【 0 0 4 8 】

強磁性六方晶フェライト粉末で測定される抗磁力H<sub>c</sub>は39.8 ~ 398 kA/m (5

10

20

30

40

50

00 ~ 5, 000 Oe) 程度まで作成できる。Hc は高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。通常 63.7 ~ 318 kA/m (800 ~ 4,000 Oe) 程度であるが、好ましくは 119 ~ 279 kA/m (1,500 ~ 3500 Oe) である。ヘッドの飽和磁化が 1.4 テスラを越える場合は、159 kA/m (2,000 Oe) 以上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。

#### 【0049】

飽和磁化  $s$  は  $40 \sim 80 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg} (\text{emu} / \text{g})$  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。 $s$  改良のためマグネ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、含有元素の種類と添加量の選択等が良く知られている。また W 型六方晶フェライトを用いることも可能である。

10

#### 【0050】

強磁性六方晶フェライト粉末を分散する際に強磁性六方晶フェライト粉末表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理材は無機化合物、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。量は強磁性六方晶フェライト粉末に対して 0.1 ~ 10 % である。強磁性六方晶フェライト粉末の 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 ~ 10 程度が好ましい。強磁性六方晶フェライト粉末に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常 0.01 ~ 2.0 % が好ましい。

20

#### 【0051】

強磁性六方晶フェライト粉末の製法としては、(1) 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るガラス結晶化法、(2) 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 °C 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、(3) 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 1,100 °C 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。

30

#### 【0052】

< 結合剤 >

磁性層に用いる結合剤としてはポリウレタン樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどを共重合したアクリル系樹脂、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルキラール樹脂などから単独あるいは複数の樹脂を混合して用いることができる。これらの中で好ましいのはポリウレタン樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、塩化ビニル系樹脂である。

40

#### 【0053】

結合剤には強磁性粉末、非磁性粉末の分散性を向上させるためこれらの粉体表面に吸着する官能基 (極性基) を持つことが好ましい。好ましい官能基としては  $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_4\text{M}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $>\text{NSO}_3\text{M}$ 、 $>\text{NRSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$  などがある。ここで M は水素又は Na、K 等のアルカリ金属を表し、R はアルキレン基を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は独立にアルキル基又はヒドロキシルアルキル基又は水素、 $\text{X}^-$  は  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  等のハロゲン化物イオンを表す。結合剤中の官能基の量は  $10 \sim 200 \mu\text{eq} / \text{g}$  が好ましく、 $30 \sim 120 \mu\text{eq} / \text{g}$  が更に好ましい。この範囲内にあると、良好な分散性が得られるので好ましい。

#### 【0054】

50

結合剤には吸着官能基のほかにイソシアネート硬化剤と反応して架橋構造を形成し塗膜強度を向上させるために -OH 基などの活性水素を持つ官能基を付与することが好ましい。好ましい量は  $0.1 \sim 2 \text{ meq/g}$  である。

結合剤の分子量は重量平均分子量で  $10,000 \sim 200,000$  が好ましく、 $20,000 \sim 100,000$  が更に好ましい。この範囲内にあると、塗膜強度が十分であり、耐久性が良好であり、また分散性が向上するので好ましい。

#### 【0055】

好ましい結合剤であるポリウレタン樹脂は例えば「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(岩田敬治 編、1986年 日刊工業新聞社)に詳しく記載されているが、通常、長鎖ジオール、短鎖ジオール(鎖延長剤と呼ばれることもある)とジイソシアネート化合物の付加重合によって得られる。長鎖ジオールは分子量  $500 \sim 5000$  のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリオレフィンジオールなどが用いられる。この長鎖ポリオールの種類によりポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン、ポリエーテルエステルウレタン、ポリカーボネートウレタンなどと呼ばれる。

#### 【0056】

ポリエステルジオールとしてはアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、などの脂肪族二塩基酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族二塩基酸とグリコールとの縮重合によって得られる。グリコール成分としてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノールAなどがある。また、ポリエステルジオールにはこのほかに、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンなどのラクトンを開環重合したポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオールなども用いることができる。

ポリエステルジオールは耐加水分解性の観点で分岐側鎖をもつもの、芳香族、脂環族の原料から得られるものが好ましい。

#### 【0057】

ポリエーテルジオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、やビスフェノールA、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Aなどの芳香族グリコールや脂環族ジオールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加重合したものなどがある。

これらの長鎖ジオールは複数の種類のものを併用、混合して用いることもできる。

#### 【0058】

短鎖ジオールとしては上記ポリエステルジオールのグリコール成分に例示したものと同一化合物群の中から選ぶことができる。また3官能以上の多価アルコール例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどを少量併用すると分岐構造のポリウレタン樹脂が得られ溶液粘度を低下させたり、ポリウレタンの末端のOH基を増やすことでイソシアネート系硬化剤との硬化性を高めることができる。

#### 【0059】

ジイソシアネート化合物としてはMDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)、2,4-TDI(トリレンジイソシアネート)、2,6-TDI、1,5-NDI(ナフタレンジイソシアネート)、TODI(トリジンジイソシアネート)、p-フェレンジイソシアネート、XDI(キシリレンジイソシアネート)などの芳香族ジイソシアネート、トランスシクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、HDI(ヘキサメチレンジイソシアネート)、IPDI(イソホロンジイソシアネート)、 $H_6XDI$ (水素添加キシリレンジイソシアネート)、 $H_{12}MDI$ (水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート)などの脂肪族、脂環族ジイソシアネートなどが用いられる。

## 【 0 0 6 0 】

ポリウレタン樹脂中の長鎖ジオール／短鎖ジオール／ジイソシアネートの好ましい組成は（８０～１５重量％）／（５～４０重量％）／（１５～５０重量％）である。

ポリウレタン樹脂のウレタン基濃度は１～５ｍeq／ｇが好ましく、１．５～４．５が更に好ましい。この範囲より少ないと力学強度が小さく、多すぎると溶液粘度が高く分散性が低下する。

ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は０～２００が好ましく、更には４０～１６０である。この範囲より低いと耐久性が低下し、高すぎるとカレンダー・成形性が低下し電磁変換特性が低下する。

## 【 0 0 6 1 】

ポリウレタン樹脂に前述した吸着官能基（極性基）を導入する方法としては官能基を長鎖ジオールのモノマーの一部に用いる方法、短鎖ジオールの一部に用いる方法やポリウレタンを重合した後、高分子反応で極性基を導入する方法などがある。

## 【 0 0 6 2 】

塩化ビニル系樹脂としては塩化ビニルモノマーに種々のモノマーと共重合したものが用いられる。

共重合モノマーとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートなどのアクリレート、メタクリレート類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテルなどのアルキルアリルエーテル類、その他スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、エチレン、ブタジエン、アクリルアミド、更に官能基をもつ共重合モノマーとしてビニルアルコール、２-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、２-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、２-ヒドロキシエチルアリルエーテル、２-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、３-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、*p*-ビニルフェノール、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ホスホエチル（メタ）アクリレート、スルホエチル（メタ）アクリレート、*p*-スチレンスルホン酸、及びこれらのNa塩、K塩などが用いられる。

塩化ビニル系樹脂中の塩化ビニルモノマーの組成は６０～９５重量％が好ましい。上記範囲内にあると、良好な力学強度が得られると共に、溶剤溶解性が良好で、好適な溶液粘度のために良好な分散性が得られるので好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

吸着官能基（極性基）、ポリイソシアネート系硬化剤との硬化性を高めるための官能基の好ましい量は前述したとおりである。これらの官能基の導入方法は上記の官能基含有モノマーを共重合しても良いし、塩ビ系樹脂を共重合した後、高分子反応で官能基を導入しても良い。

好ましい重合度は２００～６００、更に好ましくは２４０～４５０である。この範囲内にあると、良好な力学強度が得られると共に、好適な溶液粘度のために良好な分散性が得られるので好ましい。

## 【 0 0 6 4 】

本発明に使用する結合剤を架橋、硬化させ塗膜の力学強度や耐熱性を高めるために硬化剤を用いることができる。好ましい硬化剤としてポリイソシアネート化合物がある。ポリイソシアネート化合物は３官能以上のポリイソシアネートが好ましい。

具体的にはトリメチロールプロパン（TMP）にTDI（トリレンジイソシアネート）を３モル付加した化合物、TMPにHDI（ヘキサメレンジイソシアネート）を３モル付加した化合物、TMPにIPDI（イソホロレンジイソシアネート）を３モル付加した化合物、TMPにXDI（キシリレンジイソシアネート）を３モル付加した化合物、などア

10

20

30

40

50

ダクト型ポリイソシアネート化合物。TDIの縮合イソシアヌレート型3量体、TDIの縮合イソシアヌレート5量体、TDIの縮合イソシアヌレート7量体、及びこれらの混合物。HDIのイソシアヌレート型縮合物、IPDIのイソシアヌレート型縮合物。さらにクルードMDIなどがある。

これらの中で好ましいのはTMPにTDIを3モル付加した化合物、TDIのイソシアヌレート型3量体などである。

#### 【0065】

イソシアネート系硬化剤以外に電子線あるいは紫外線などの放射線硬化性の硬化剤を用いても良い。この場合放射線硬化性官能基としてアクリロイル基またはメタクリロイル基を分子内に2個以上、好ましくは3個以上有する硬化剤を用いることができる。例えばTMP（トリメチロールプロパン）のトリアクリレート、ペンタエリスリトールのテトラアクリレート、ウレタンアクリレートオリゴマーなどがある。この場合、硬化剤のほかに結合剤にも（メタ）アクリロイル基を導入するのが好ましい。紫外線硬化の場合はこのほかに光増感剤が併用される。

硬化剤は結合剤100重量部に対して0～80重量部添加するのが好ましい。上記範囲内にあると分散性が良好であるので好ましい。

#### 【0066】

結合剤の添加量は磁性層の場合は強磁性粉末100重量部に対して、5～30重量部が好ましく、10～20重量部が更に好ましい。

#### 【0067】

本発明における磁性層には、必要に応じて添加剤を加えることができる。添加剤としては、研磨剤、潤滑剤、分散剤・分散助剤、防黴剤、帯電防止剤、酸化防止剤、溶剤、カーボンブラックなどを挙げることができる。

これら添加剤としては、例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、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、ベンジルホスホン酸基、フェネチルホスホン酸、 $\alpha$ -メチルベンジルホスホン酸、1-メチル-1-フェネチルホスホン酸、ジフェニルメチルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ベンジルフェニルホスホン酸、 $\alpha$ -クミルホスホン酸、トルイルホスホン酸、キシリルホスホン酸、エチルフェニルホスホン酸、クメニルホスホン酸、プロピルフェニルホスホン酸、ブチルフェニルホスホン酸、ヘプチルフェニルホスホン酸、オクチルフェニルホスホン酸、ノニ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、2-エチルヘキシルホスホン酸、イソオクチルホスホン酸、イソノニルホスホン酸、イソデシルホスホン酸、イソウンデシルホスホン酸、イソドデシルホスホン酸、イソヘキサデシルホスホン酸、イソオクタデシルホスホン酸、イソエイコシ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、リン酸ベンジル、リン酸フェネチル、リン酸 $\alpha$ -メチルベンジル、リン酸1-メチル-1-フェネチル、リン酸ジフェニルメチル、リン酸ビフェニル、リン酸ベンジルフェニル、リン酸 $\alpha$ -クミル、リン酸トルイル、リン酸キシリル、リン酸エチルフェニル、リン酸クメニル、リン酸プロピルフェニル、リン酸ブチルフェニル、リン酸ヘプチルフェニル、リン酸オクチルフェニル、リン酸ノニル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、リン酸2-エチルヘキシル、リン酸イソオクチル、リン酸イソノニル、リン酸イソデシル、リン酸イソウンデシル、リン酸イソドデシル、リン酸イソヘキサデシル、リン酸イソオクタデシル、リン酸イソエイコシ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、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、エルカ酸等の炭素数10～24の不飽和結合を含んでも分岐していてもよい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、ステア

10

20

30

40

50



リン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ラウリル酸ブチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルピタンモノステアレート、アンヒドロソルピタンジステアレート、アンヒドロソルピタントリステアレート等の炭素数10～24の不飽和結合を含んでも分岐していてもよい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てもよい1～6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てもよいアルコキシア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の脂肪族アミンなどが使用できる。また、上記炭化水素基以外にもニトロ基およびF、Cl、Br、CF<sub>3</sub>、CCl<sub>3</sub>、CBr<sub>3</sub>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。

10

#### 【0068】

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、アルキルフエ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、アルキルペタイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。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。

20

#### 【0069】

上記分散剤、潤滑剤等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重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。

これらの添加物の具体例としては、例えば、日本油脂社製：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、竹本油脂社製：FAL-205、FAL-123、新日本理化学社製：エヌジェルPOL、信越化学社製：TA-3、ライオンアーマー社製：アーマイドP、ライオン社製：デュオミンTDO、日清製油社製：BA-41G、三洋化成社製：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。

30

#### 【0070】

本発明の磁性層で用いられる有機溶剤は、公知のものが使用できる。有機溶剤は、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、シクロヘキサノン、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、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、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、ジオキサンなど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、クロルベンゼンなど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。

40

#### 【0071】

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もかまわない。非磁性層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）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

50

を下回らないことが肝要である。分散性を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。

#### 【0072】

本発明の磁性層で用いられるこれらの分散剤、潤滑剤、界面活性剤は磁性層および後述する非磁性層でその種類、量を必要に応じ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もしくは結合する性質を有しており、磁性層においては主に強磁性粉末の表面に、また後述する非磁性層においては主に非磁性粉末の表面に前記の極性基で吸着もしくは結合し、一度吸着した有機リン化合物は金属あるいは金属化合物等の表面から脱着しがたいと推察される。したがって、本発明の強磁性粉末表面あるいは後述する非磁性粉末表面は、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、強磁性粉末あるい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などが考えられる。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、磁性層あるいは非磁性層用塗布液の製造時のいずれの工程で添加してもよい。例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。

#### 【0073】

また、本発明における磁性層には、必要に応じてカーボンブラックを添加することができる。

カーボンブラックの種類はゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。放射線硬化層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

#### 【0074】

カーボンブラックの比表面積は好ましくは $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $150 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくはDBP吸油量は $20 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ である。カーボンブラックの粒子径は好ましくは $5 \sim 80 \text{ nm}$ 、より好ましくは $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 40 \text{ nm}$ である。カーボンブラックのpHは2～10、含水率は0.1～10%、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g/ml}$ が好ましい。

#### 【0075】

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 BLACK PEARLS 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, MA-230, #4000, #4010、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などがあげられる。

#### 【0076】

カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、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てもかまわない。また、カーボンブラックを塗料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。本発明で利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。

## 【0077】

これらのカーボンブラックは単独または組み合せて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、強磁性粉末の重量に対して0.1～30重量%で用いることが好ましい。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、膜強度向上などの働きがあり、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、磁性層でその種類、量、組み合わせを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなど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。

## 【0078】

## III. 非磁性層

10

本発明の磁気記録媒体は、放射線硬化層と磁性層との間に結合剤および非磁性粉末を含む非磁性層を有していてもよい。非磁性層に使用できる非磁性粉末は、無機物質でも有機物質でもよい。また、非磁性層には非磁性粉末と共に、必要に応じてカーボンブラックを混合してもよい。

## 【0079】

## (非磁性粉末)

次に非磁性層に関する詳細な内容について説明する。

本発明の磁気記録媒体は、平滑化層を設けた非磁性支持体上に結合剤及び非磁性粉末を含む非磁性層(下層)を有していてもよい。

非磁性層には、下層が実質的に非磁性である範囲で磁性粉末を使用してもよいが、非磁性粉末を用いることが好ましい。

20

非磁性層に使用できる非磁性粉末は、無機物質でも有機物質でもよい。また、カーボンブラック等も使用できる。無機物質としては、例えば金属、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物などが挙げられる。

## 【0080】

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

30

## 【0081】

非磁性粉末の形状は、針状、球状、多面体状、板状のいずれでもあってもよい。

非磁性粉末の結晶子サイズは、4nm～1μmが好ましく、40～100nmがさらに好ましい。結晶子サイズが4nm～1μm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、5nm～2μm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、10～200nmである。5nm～2μm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。

40

## 【0082】

非磁性粉末の比表面積は、好ましくは1～100m<sup>2</sup>/gであり、より好ましくは5～70m<sup>2</sup>/gであり、さらに好ましくは10～65m<sup>2</sup>/gである。比表面積が1～100m<sup>2</sup>/gの範囲内であれば、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、好ましくは5～100ml/100g、より好ましくは10～80ml/100g、さらに好ましくは20～60ml/100gである。

比重は好ましくは1～1.2、より好ましくは3～6である。タップ密度は好ましくは0

50

． 05 ~ 2 g / ml、より好ましくは 0.2 ~ 1.5 g / ml である。タップ密度が 0.05 ~ 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。

#### 【 0083 】

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、高湿下又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、好ましくは 0.1 ~ 5 重量%、より好ましくは 0.2 ~ 3 重量%、さらに好ましくは 0.3 ~ 1.5 重量%である。含水量が 0.1 ~ 5 重量%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。

10

強熱減量は、20 重量%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。

#### 【 0084 】

また、非磁性粉末が無機粉末である場合には、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。非磁性粉末のステアリン酸吸着量は、1 ~ 20  $\mu\text{mol} / \text{m}^2$  であり、さらに好ましくは 2 ~ 15  $\mu\text{mol} / \text{m}^2$  である。

非磁性粉末の 25 °C での水への湿潤熱は、20 ~ 60  $\mu\text{J} / \text{cm}^2$  (200 ~ 600  $\text{erg} / \text{cm}^2$ ) の範囲にあることが好ましい。また、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。

20

100 ~ 400 °C での表面の水分子の量は 1 ~ 10 個 / 100 Å<sup>2</sup> が適当である。水中での等電点の pH は、3 ~ 9 の間にあることが好ましい。

#### 【 0085 】

これらの非磁性粉末の表面には  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  であるが、さらに好ましいのは  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  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。

30

#### 【 0086 】

本発明の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、戸田工業社製 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、テイカ製 MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、T-600B、T-100F、T-500HD などが挙げられる。堺化学製 FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製 DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製 AS2BM、TiO2P25、宇部興産製 100A、500A、チタン工業製 Y-LOP 及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末は二酸化チタンと酸化鉄である。

40

#### 【 0087 】

非磁性層には非磁性粉末と共に、カーボンブラックを混合し表面電気抵抗を下げ、光透過率を小さくすると共に、所望の  $\mu$  ピッカース硬度を得ることができる。非磁性層の  $\mu$  ピッカース硬度は、好ましくは 25 ~ 60  $\text{kg} / \text{mm}^2$ 、より好ましくはヘッド当りを調整するために、30 ~ 50  $\text{kg} / \text{mm}^2$  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 0.1  $\mu\text{m}$  のダイヤモンド製三角錐針を圧子先端に用いて測定することができる。光透過率は一般に波長 900 nm 程度の赤外線吸収が 3 %

50

以下、たとえばVHS用磁気テープでは0.8%以下であることが規格化されている。このためにはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。

#### 【0088】

本発明の非磁性層に用いられるカーボンブラックの比表面積は好ましくは100~500 m<sup>2</sup>/g、より好ましくは150~400 m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は好ましくは20~400 ml/100 g、より好ましくは30~200 ml/100 gである。カーボンブラックの粒子径は好ましくは5~80 nm、より好ましくは10~50 nm、さらに好ましくは10~40 nmである。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1 g/mlが好ましい。

10

#### 【0089】

本発明の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、キャボット社製BLACK PEARLS 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、コロンプカーボン社製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。

#### 【0090】

20

また、カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、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てもかまわない。また、カーボンブラックを塗料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上記無機質粉末に対して50重量%を越えない範囲、非磁性層総重量の40%を越えない範囲で使用することが好ましい。これらのカーボンブラックは単独、または組み合わせて使用することができる。本発明の非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。

#### 【0091】

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

30

#### 【0092】

#### IV. 非磁性支持体

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

40

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

#### 【0093】

#### V. バックコート層

一般に、コンピュータデータ記録用の磁気テープは、ビデオテープ、オーディオテープに比較して繰り返し走行性が強く要求される。このような高い保存安定性を維持させるために、非磁性支持体の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、帯電防止剤などの粒子成分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

50

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。

【0094】

#### VI．層構成

本発明で用いられる磁気記録媒体の構成において、放射線硬化層の厚さは、上述のとおり  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の範囲が好ましく、 $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$  が更に好ましい。

非磁性支持体の好ましい厚さは、 $3 \sim 80 \mu\text{m}$  である。

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、好ましくは  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$  である。

【0095】

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、好ましくは  $0.01 \sim 0.12 \mu\text{m}$  であり、更に好ましくは  $0.02 \sim 0.10 \mu\text{m}$  である。また、磁性層の厚さ変動率は  $\pm 50\%$  以内が好ましく、さらに好ましくは  $\pm 40\%$  以内である。磁性層は少なくとも一層あればよく、磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

【0096】

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

【0097】

#### VII．製造方法

本発明で用いられる磁気記録媒体の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な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てもかまわない。本発明で用いられる強磁性六方晶フェライト粉末または強磁性金属粉末、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨材、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。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の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルuderなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は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）および強磁性粉末100重量部に対し15～500重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、ガラスビーズを用いることができる。このようなガラスビーズは、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。

【0098】

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磁性層用塗布液を所定の膜厚となるように塗布する。ここで複数の磁性層用塗布液を逐次ある

いは同時に重層塗布してもよく、下層の磁性層用塗布液と上層の磁性層用塗布液とを逐次あるいは同時に重層塗布してもよい。上記磁性層用塗布液もしくは下層の磁性層用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、スピスコート等が利用できる。これらについては例えば(株)総合技術センター発行の「最新コーティング技術」(昭和58年5月31日)を参考にできる。

#### 【0099】

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もあるが、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など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。また異極対向磁石など公知の方法を用い、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、スピスコートを用いて円周配向としてもよい。

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ようにすることが好ましく、塗布速度は20～1,000m/分、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。

#### 【0100】

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。

#### 【0101】

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、表面の中心面平均粗さが、カットオフ値0.25mmにおいて好ましくは0.1～4.0nm、より好ましくは0.5～3.0nm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は好ましくは60～100

の範囲、より好ましくは70～100の範囲、特に好ましくは80～100の範囲であり、圧力は好ましくは100～500kg/cmの範囲、好ましくは200～450kg/cmの範囲であり、特に好ましくは300～400kg/cm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。

#### 【0102】

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エップ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などテープが積層した形態で熱処理する方法(サーモ処理)があり、両者が利用できる。前者は、バックコート層表面の突起写りの影響が少ないが、熱収縮率を大きく下げることができない。一方、後者のサーモ処理は、熱収縮率を大幅に改善できるが、バックコート層表面の突起写りの影響を強く受けると、磁性層が面荒れし、出力低下およびノイズ増加を引き起こす。特に、サーモ処理を伴う磁気記録媒体で、高出力、低ノイズの磁気記録媒体を供給することができる。得られた磁気記録媒体は、裁断機、打抜機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

#### 【0103】

## VIII．物理特性

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

## 【0104】

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

## 【0105】

磁性層のガラス転移温度 ( $110 \text{ Hz}$  で測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点) は  $50 \sim 180$  が好ましく、非磁性層のそれは  $0 \sim 180$  が好ましい。損失弾性率は  $1 \times 10^7 \sim 8 \times 10^8 \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ ) の範囲にあることが好ましく、損失正接は  $0.2$  以下であることが好ましい。損失正接が  $0.2$  以下であると粘着故障が発生し難いので好ましい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向において  $10\%$  以内でほぼ等しいことが好ましい。

磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは  $100 \text{ mg/m}^2$  以下、さらに好ましくは  $10 \text{ mg/m}^2$  以下である。塗布層が有する空隙率は非磁性層、磁性層とも好ましくは  $30$  容量% 以下、さらに好ましくは  $20$  容量% 以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。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保存安定性は好ましいことが多い。

## 【0106】

磁性層の  $TOPO-3D$  の  $mirau$  法で測定した中心面表面粗さ  $R_a$  は、好ましくは  $4.0 \text{ nm}$  以下であり、より好ましくは  $3.0 \text{ nm}$  以下であり、さらに好ましくは  $2.0 \text{ nm}$  以下である。磁性層の最大高さ  $SR_{max}$  は、 $0.5 \mu\text{m}$  以下、十点平均粗さ  $SR_z$  は  $0.3 \mu\text{m}$  以下、中心面山高さ  $SR_p$  は  $0.3 \mu\text{m}$  以下、中心面谷深さ  $SR_v$  は  $0.3 \mu\text{m}$  以下、中心面面積率  $SS_r$  は  $20 \sim 80\%$ 、平均波長  $S_a$  は  $5 \sim 300 \mu\text{m}$  が好ましい。磁性層の表面突起は  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  の大きさのものを  $100 \mu\text{m}^2$  当たり  $0 \sim 2,000$  個の範囲で任意に設定することが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉末の粒径と量、カレンダー処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは  $\pm 3 \text{ mm}$  以内とすることが好ましい。

## 【0107】

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

本発明の磁気記録媒体は、磁気記録媒体に磁気記録された信号を再生するヘッドについては特に制限はないが、 $MR$  ヘッドのために用いることが好ましい。本発明の磁気記録媒体の再生に  $MR$  ヘッドを用いる場合、 $MR$  ヘッドには特に制限はなく、例えば  $GMR$  ヘッドや  $TMR$  ヘッドを用いることもできる。また、磁気記録に用いるヘッドは特に制限され

10

20

30

40

50



ないが、飽和磁化量が好ましくは1.0 T以上であり、1.5 T以上であることがより好ましい。

# 【実施例】

## 【0108】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例中の「部」は、断らない限り「重量部」の意味である。

## 【0109】

[長鎖アルキル基及び環状構造を有するポリエステルアクリレートの合成例]

表1に示したモル比で酸成分及びOH含有化合物を仕込み、酢酸亜鉛0.001モル、メトキシハイドロキノン0.002モルを還流式冷却器、攪拌機を具備した容器にトルエン50wt%溶液で110で5時間加熱し脱水縮合反応を行い、ポリエステルアクリレートPE-A~Jを得た。

得られた反応物は酸価及びH-NMRで解析し未反応酸成分が3モル%以下であることを確認した。

表1にポリエステルアクリレートの合成に使用した酸成分及びOH含有化合物を示す。

## 【0110】

### 【表1】

ポリエステルアクリレート	酸成分	モル比	OH含有化合物	モル比
PE-A	水添ダイマー酸 式(8)	1	ペンタエリスリトールトリアクリレート	2
PE-B	水添ダイマー酸 式(8)	1	ペンタエリスリトールジアクリレート	2
PE-C	水添ダイマー酸 式(8)	1	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	2
PE-D	水添ダイマー酸 式(8)	1	ヒドロキシアクリレート	2
PE-E	アクリル酸	2	ポリエステルポリオールA	1
PE-F	アクリル酸	2	ポリエステルポリオールB	1
PE-G	アクリル酸	2	ダイマージオール 式(10)	1
PE-H	アクリル酸	2	ポリエステルポリオールC	1
PE-I	アジピン酸	1	ペンタエリスリトールトリアクリレート	2
PE-J	アジピン酸	1	ヒドロキシアクリレート	2

ポリエステルポリオールA:水添ダイマー酸 式(8)/シクロヘキサジメタノール=1/2モル比(分子量800)

ポリエステルポリオールB:水添ダイマー酸 式(8)/1,6-ヘキサジオール=1/2モル比(分子量800)

ポリエステルポリオールC:アジピン酸/シクロヘキサジメタノール=2/3モル比(分子量700)

## 【0111】

[長鎖アルキル基及び環状構造を有するポリウレタンアクリレートの合成例]

表2に示したモル比でイソシアネート成分を仕込み、ジブチルスズジラウレート0.001モル、メトキシハイドロキノン0.002モルを加え、還流式冷却器及び攪拌機を具備した容器にトルエン50wt%溶液になるように60で溶解した。

次いで表2に示したOH含有化合物を加えて5時間攪拌し反応させ、ポリウレタンアクリレートPU-A~Iを得た。

得られた反応物はイソシアナト基が残存していないことをFTIRで確認した。

表2に、ポリウレタンアクリレートの合成に使用したイソシアネート成分及びOH含有化合物を示す。

## 【0112】

【表 2】

ポリウレタン アクリレート	イソシアネート成分	モル比	OH含有化合物	モル比
PU-A	ダイマージイソシアネート 式(11)	1	ペンタエリスリトールトリアクリレート	2
PU-B	ダイマージイソシアネート 式(11)	1	ペンタエリスリトールジアクリレート	2
PU-C	ダイマージイソシアネート 式(11)	1	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	2
PU-D	ダイマージイソシアネート 式(11)	1	ヒドロキシアクリレート	2
PU-E	末端NCOプレポリマーA	1	ペンタエリスリトールトリアクリレート	2
PU-F	メタクロイルオキシエチルイソシアネート	2	ダイマージオール 式(10)	1
PU-G	末端NCOプレポリマーB	1	ペンタエリスリトールトリアクリレート	2
PU-H	メタクロイルオキシエチルイソシアネート	2	ポリエステルポリオールC	1
PU-I	メタクロイルオキシエチルイソシアネート	2	ポリエーテルポリオール	1

10

末端NCOプレポリマーA:ダイマージオール 式(10)/MDI=1/2モル比(分子量1000)

末端NCOプレポリマーB:ポリエステルポリオールC/MDI=1/2モル比(分子量1200)

ポリエーテルポリオール:ポリプロピレングリコール(分子量800)

ポリエステルポリオールC:アジピン酸/シクロヘキサンジメタノール=2/3モル比(分子量700)

## 【0113】

## 〔実施例1〕

20

## 磁性塗布液の調製

針状強磁性合金粉末 (Fe 89 at m %、Co 5 at m %、Y 6 at m %、H c 175 k A / m ( 2 , 200 O e )、 $S_{\text{BET}}$  70 m<sup>2</sup> / g、長軸長 70 nm、針状比 3、 $s$  125 A · m<sup>2</sup> / k g ( e m u / g ) ) 100部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いでSO<sub>3</sub>Na含有ポリウレタン溶液(固形分30%、SO<sub>3</sub>Na含量70 μ e q / g、重量平均分子量8万)を10部(固形分)に加え、更にシクロヘキサノン30部を加えて60分間混練した。

次いで

研磨剤 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子サイズ 0.3 μ m 2部

カーボンブラック (粒子サイズ 40 μ m) 2部

メチルエチルケトン / トルエン = 1 / 1 200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、磁性塗布液を調製した。

30

## 【0114】

## 非磁性塗布液の調製

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (平均粒径 0.15 μ m、 $S_{\text{BET}}$  52 m<sup>2</sup> / g、表面处理 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、pH 6.5 ~ 8.0) 100部をオープンニーダーで10分間粉碎し、次いでSO<sub>3</sub>Na含有ポリウレタン溶液(固形分30%、SO<sub>3</sub>Na含量70 μ e q / g、重量平均分子量8万)15部(固形分)を加え、更にシクロヘキサノンを30部を加えて60分間混練した。

40

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

50

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

【0115】

放射線硬化層用放射線硬化性化合物として表1に示したポリエステルアクリレートPE-Aを15重量%溶液(MEK希釈溶液)に調整したものを、乾燥後の厚さが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ になるようにコイルバーを用いて厚さ $7\text{ }\mu\text{m}$ 、中心平均表面粗さ $Ra\ 6.2\text{ nm}$ のポリエチレンテレフタレート支持体の表面に塗布したのち乾燥させ、塗膜表面に加速電圧 $125\text{ kV}$ の電子線を吸収線量が $3\text{ Mrad}$ になるように照射し硬化させた。

その後、放射線硬化層の上に非磁性塗布液を、さらにその上に磁性塗布液を乾燥後の厚みがそれぞれ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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。磁性塗料が未乾燥の状態で5,000ガウスのCo磁石と4,000ガウスのソレノイド磁石で磁場配向を行ない、溶剤を乾燥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-金属ロールの組み合わせによるカレンダー処理を速度 $100\text{ m/min}$ 、線圧 $300\text{ kg/cm}$ 、温度 $90^{\circ}\text{C}$ で行なった後、 $1/2$ インチ幅にスリットして実施例1の磁気テープを得た。

10

【0116】

〔実施例2～18、比較例1～7〕

実施例1で使用したポリエステルアクリレートPE-A及び磁性体を表3に示したものに变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。

なお、平板状磁性体として、強磁性板状六方晶フェライト粉末(組成(モル比):Ba/Fe/Co/Zn=1/9/0.2/1、Hc: $159\text{ kA/m}$ ( $2,000\text{ Oe}$ )、板状比:3、 $S_{\text{BET}}$ : $80\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $s$ : $50\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ ( $\text{emu/g}$ ))を用いた。

20

作製した磁気テープの保存性及びドロップアウト数を測定した。結果を表3に示す。

【0117】

【表 3】

	アクリレート 化合物	磁性体		保存性		ドロップ アウト数
				$\mu$ 値変化	粘着故障	
実施例1	PE-A	針状強磁性粉末	長軸70nm	1.3	なし	35
実施例2	PE-B	針状強磁性粉末	長軸70nm	1.3	なし	32
実施例3	PE-C	針状強磁性粉末	長軸70nm	1.2	なし	35
実施例4	PE-D	針状強磁性粉末	長軸70nm	1.3	なし	28
実施例5	PE-E	針状強磁性粉末	長軸70nm	1.6	なし	30
実施例6	PE-F	針状強磁性粉末	長軸70nm	1.8	なし	35
実施例7	PE-G	針状強磁性粉末	長軸70nm	2.0	なし	28
実施例8	PU-A	針状強磁性粉末	長軸70nm	1.3	なし	38
実施例9	PU-B	針状強磁性粉末	長軸70nm	1.2	なし	38
実施例10	PU-C	針状強磁性粉末	長軸70nm	1.2	なし	41
実施例11	PU-D	針状強磁性粉末	長軸70nm	2.0	なし	40
実施例12	PU-E	針状強磁性粉末	長軸70nm	1.2	なし	35
実施例13	PU-F	針状強磁性粉末	長軸70nm	2.1	なし	36
実施例14	PU-A	針状強磁性粉末	長軸20nm	1.2	なし	15
実施例15	PU-A	平板状磁性体	板径10nm	1.1	なし	16
実施例16	PU-A	平板状磁性体	板径50nm	1.2	なし	22
実施例17	PU-A	針状強磁性粉末	長軸100nm	1.3	なし	39
実施例18	PU-A	平板状磁性体	板径70nm	1.6	なし	40
比較例1	PE-H	針状強磁性粉末	長軸70nm	2.8	なし	80
比較例2	PE-I	針状強磁性粉末	長軸70nm	2.5	なし	60
比較例3	PE-J	針状強磁性粉末	長軸70nm	3.3	あり	65
比較例4	PU-G	針状強磁性粉末	長軸70nm	2.6	なし	65
比較例5	PU-H	針状強磁性粉末	長軸70nm	3.4	あり	60
比較例6	PU-I	針状強磁性粉末	長軸70nm	4.3	あり	70
比較例7	PU-G	平板状磁性体	板径50nm	2.3	なし	70

【 0 1 1 8 】

&lt; 測定方法 &gt;

各種測定方法は以下のとおりである。

## 1. 保存性

(1)  $\mu$  値変化

テープをリールに巻きつけた状態で60～90%RHの環境に1週間保存し、保存前後の磁性層表面の摩擦係数を以下の条件で測定し、保存前の摩擦係数を1としたときの保存後の摩擦係数を相対値で示した。

[摩擦係数の測定]

23～70%RH環境にて磁性層面をSUS420部材に接触させて荷重50gをかけ、14mm/secで繰り返し10パス摺動させた10パス目の摩擦係数を測定した。

10

20

30

40

50

## ( 2 ) 粘着故障

6 0 9 0 % R H の環境で 1 週間保存した後、テープを巻きほぐした際の粘着故障の有無を調べた。

## 2 . ドロップアウト個数

4 0 8 0 % R H 環境下で D V C - P R O ドライブを用いてテープを走行させながらドロップアウトカウンタで 1 分間測定し、 5 s e c 以上初期出力に対して - 5 d B 低下したものをドロップアウトとし、その個数を調べた。

【 0 1 1 9 】

〔実施例 1 9 ~ 2 4 〕

表 1 に示したポリエステルアクリレート P E - A ~ P E - D の合成において、酸成分として、水添ダイマー酸 ( 式 ( 8 ) ) の代わりにダイマー酸 ( 式 ( 7 ) ) を使用する以外は同様にして P E - A ' ~ P E - D ' を合成した。また、 P E - E 又は F の合成において使用するポリエステルポリオール A 又は B に替えて、水添ダイマー酸 ( 式 ( 8 ) ) の代わりにダイマー酸 ( 式 ( 7 ) ) を使用して得たポリエステルポリオール A ' 又は B ' を使用して、 P E - E ' 又は F ' を合成した。

実施例 1 ~ 6 において使用したアクリレート化合物 P E - A ~ F の代わりに上記の P E - A ' ~ F ' を等重量部使用した磁気テープも同様に保存性とドロップアウト数が良好であった。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-346324(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G11B 5/738