

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



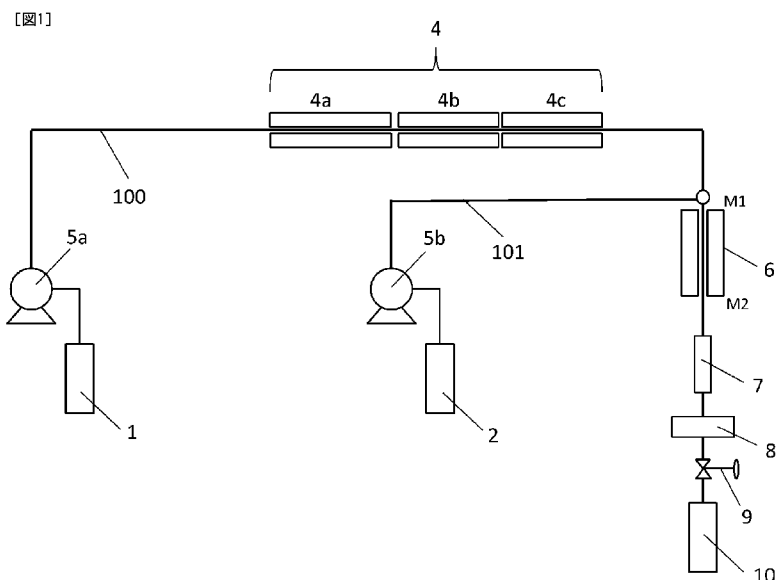
(10) 国際公開番号  
**WO 2015/046496 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C01G 49/00 (2006.01) G11B 5/714 (2006.01)  
C01B 13/14 (2006.01) G11B 5/84 (2006.01)  
G11B 5/706 (2006.01) H01F 1/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075843
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 29 日(29.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-204839 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 白田 雅史(SHIRATA Masashi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 細谷 陽一(HOSOYA Yoichi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR METAL OXIDE PARTICLES, METAL OXIDE POWDER, AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 金属酸化物粒子の製造方法、金属酸化物粉末および磁気記録媒体



(57) Abstract: One aspect of the present invention pertains to a production method for metal oxide particles, which includes carrying out a precursor particle synthesis reaction of a metal oxide in the presence of an organic compound to obtain precursor particles; and subjecting an aqueous solution that contains the precursor particles obtained thereby to heating to 300°C or above and to pressurization by applying pressure of 20 MPa or above, converting the precursor particles to metal oxide particles.

(57) 要約: 本発明の一態様は、金属酸化物の前駆体粒子合成反応を有機化合物の存在下で行い前駆体粒子を得ること、および、得られた前駆体粒子を含む水系溶液を、300°C以上に加熱し、かつ20 MPa以上の圧力を加えて加圧することにより前駆体粒子を金属酸化物粒子に転換すること、を含む金属酸化物粒子の製造方法に関する。



WO 2015/046496 A1



---

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

金属酸化物粒子の製造方法、金属酸化物粉末および磁気記録媒体

### 技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化物粒子の製造方法に関する。

更に本発明は、上記製造方法により得られた金属酸化物粒子からなる金属酸化物粉末、およびこの粉末を磁性層に含む磁気記録媒体にも関する。

### 背景技術

[0002] 微粒子の金属酸化物粒子は、磁気記録分野をはじめとする様々な分野において有用な材料である。そのような金属酸化物粒子の合成方法として、近年、水熱合成プロセスが提案され、注目を集めている（例えば特許文献1～3参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-60358号公報

特許文献2：特開2009-208969号公報

特許文献3：特開2013-34952号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 例えば磁気記録分野では、磁性層の充填度向上およびノイズ低減のために、磁性層に含まれる強磁性粉末として微粒子化磁性体を用いることが求められる。また、微粒子金属酸化物粒子は、磁気記録分野に限らず、様々な分野において有用である。一方、上述の水熱合成プロセスは高い生産性をもって金属酸化物粒子を製造可能な方法ではあるが、得られる金属酸化物粒子の微粒子化については、更なる改善が求められている。

[0005] また、磁気記録分野では、磁性体の平均粒子サイズを小さくしたとしても、粒度分布が広いと、例えば粒度分布の微粒子側成分が熱揺らぎの影響を受

け、記録された磁気エネルギーが熱エネルギーに負けて記録が消失する可能性がある。粒度分布の粗大粒子側の成分によりノイズが増大する場合もある。このため粒子サイズが小さいこととともに、粒子サイズが均一であり粒度分布がシャープであることも、磁気記録分野において使用される金属酸化物粒子に求められる。微粒子かつ粒子サイズの均一性に優れる金属酸化物粒子は、磁気記録分野に限らず、様々な分野において有用である。

[0006] そこで本発明の目的は、水熱合成プロセスにより微粒子かつ粒子サイズの均一性に優れる金属酸化物粒子を製造することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 上述の水熱合成プロセスは、金属酸化物の前駆体粒子を加熱・加圧され高い反応性を有する水の存在下に置くことで、前駆体粒子の金属酸化物粒子への転換反応を行い金属酸化物粒子を得る製造方法である。この水熱合成プロセスについて本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、水熱合成プロセスに付される前駆体粒子の合成反応を有機化合物の存在下で行うことにより、微粒子の金属酸化物粒子を得ることができることを、新たに見出した。前駆体粒子は、有機化合物が被着した状態で金属酸化物粒子への転換反応に付される際、高温高圧の系内で一旦瞬間的に溶解した後に結晶化し、これにより金属酸化物粒子が析出する（金属酸化物粒子へ転換する）と考えられる。この溶解～結晶化までの間に粒子近傍に有機化合物が存在することが結晶化する金属酸化物粒子の微粒子化および粒子サイズの均一化に寄与すると、本発明者は推察している。また、有機化合物存在下で合成することにより前駆体粒子の凝集が抑制され微粒子かつ粒子サイズの均一性に優れる前駆体粒子が得られることも、この前駆体粒子の転換により得られる金属酸化物粒子の微粒子化および粒子サイズの均一化に寄与していると考えられる。これに対し特許文献1～3には、水熱合成プロセスにおいて、前駆体粒子が金属酸化物粒子へ転換する転換反応を有機修飾剤の存在下で行うことの記載はあるが、本発明者らが新たに見出したように、水熱合成プロセスの前段階である前駆体粒子の合成反応を、有機化合物の存在下で行うことに対する示唆は皆無である。

本発明は、以上の知見に基づき完成された。

[0008] 本発明の一態様は、

金属酸化物の前駆体粒子合成反応を有機化合物の存在下で行い前駆体粒子を得ること、および、

得られた前駆体粒子を含む水系溶液を、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱し、かつ $20\text{ MPa}$ 以上の圧力を加えて加圧することにより前駆体粒子を金属酸化物粒子に転換すること、

を含む、金属酸化物粒子の製造方法、  
に関する。

[0009] 一態様では、上記加熱および加圧は、上述の水系溶液を連続的に送液しつつ行われる。

[0010] 一態様では、上記合成反応は、 $\text{pH}$ が $5\sim 14$ の範囲である水系反応溶液中で行われる。

[0011] 一態様では、上記合成反応により得られる前駆体粒子の平均粒子サイズは $25\text{ nm}$ 以下である。

[0012] 一態様では、上記合成反応により得られる前駆体粒子の粒子サイズの変動係数は $5\%$ 以上 $40\%$ 以下である。

[0013] 一態様では、上記合成反応を、鉄塩、アルカリ土類金属塩、および上述の有機化合物を水溶液中で混合することにより行い六方晶フェライトの前駆体粒子を析出させる。

[0014] 一態様では、前駆体粒子の金属酸化物粒子への転換は、上記合成反応により得られた前駆体粒子を含む前駆体粒子溶液を、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱され、かつ $20\text{ MPa}$ 以上の圧力が加えられた水が連続的に送液されている送液路に添加すること、および、この送液路内で、上述の水と前駆体粒子溶液との混合液を $300^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱し、かつ $20\text{ MPa}$ 以上の圧力を加えながら連続的に送液することにより前駆体粒子を金属酸化物粒子に転換すること、により行われる。

[0015] 一態様では、上記金属酸化物粒子は、バリウムフェライト、ストロンチウ

ムフェライト、およびそれらの混晶からなる群から選択される六方晶フェライト粒子である。

[0016] 一態様では、上記有機化合物は、カルボン酸およびその塩、アニオン性界面活性剤、ならびに水溶性ポリマーからなる群から選択される有機化合物である。

[0017] 本発明の更なる態様は、上述の製造方法により得られた金属酸化物粉末に関する。

[0018] 一態様では、上記金属酸化物粉末は、強磁性六方晶フェライト粉末である。

[0019] 一態様では、上記金属酸化物粉末は、磁気記録用磁性粉である。

[0020] 一態様では、上記金属酸化物粉末は、平均球相当径が5 nm以上30 nm以下である。

[0021] 一態様では、上記金属酸化物粉末は、球相当径の変動係数が5%以上20%以下である。

[0022] 本発明の更なる態様は、

非磁性支持体上に強磁性粉末と結合剤とを含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、

上記強磁性粉末が、上述の金属酸化物粉末である磁気記録媒体、  
に関する。

## 発明の効果

[0023] 本発明によれば、水熱合成プロセスにより、微粒子かつ粒子サイズの均一性に優れる金属酸化物粒子を提供することもできる。こうして得られた金属酸化物粒子からなる金属酸化物粉末を磁性層の強磁性粉末として使用することにより、優れた電磁変換特性を有する磁気記録媒体の提供が可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、連続的水熱合成プロセスに好適な製造装置の一態様の概略説明図である。

[図2]図2は、連続的水熱合成プロセスに好適な製造装置の他の一態様の概略

説明図である。

## 発明を実施するための形態

### [0025] [金属酸化物粒子の製造方法]

本発明の一態様にかかる金属酸化物粒子の製造方法は、  
金属酸化物の前駆体粒子合成反応を有機化合物の存在下で行い前駆体粒子を得ること、および、  
得られた前駆体粒子を含む水系溶液を、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱し、かつ $20\text{ MPa}$ 以上の圧力を加えて加圧することにより前駆体粒子を金属酸化物粒子に転換すること、  
を含む。

水が存在する反応系を、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱し、かつ $20\text{ MPa}$ 以上の圧力を加えて加圧することで、水が亜臨界～超臨界状態となり、きわめて高い反応性を有する反応場がもたらされる。金属酸化物粒子の前駆体粒子を、このような高反応性を有する状態の水と接触させることにより、前駆体粒子が金属酸化物粒子へ転換する反応が迅速に開始される。本発明の一態様にかかる金属酸化物粒子の製造方法では、この反応に付される前駆体粒子の合成反応を、有機化合物の存在下で行う。先に記載したように、こうして得られた前駆体粒子を水熱合成プロセスに付すことにより微粒子かつ粒子サイズの均一性に優れる金属酸化物粒子を得ることが可能になる。

以下、上記製造方法について、更に詳細に説明する。

### [0026] <前駆体粒子の合成反応>

#### 前駆体粒子

上記前駆体粒子は、亜臨界～超臨界状態の水の存在下に置かれることにより所望の金属酸化物に転換可能な物質の粒子である。金属としては、例えば、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Mn、Eu、Y、Nb、Ce、Baなど挙げられるがこれらに限定されない。微粒子、好ましくはナノオーダーの粒子サイズを有する粒子（ナノ粒子）、を構成する金属とし

て当業者に知られた金属から選択することができる。

[0027] 金属酸化物の前駆体としては、一例として、金属水酸化物を挙げることができるがこれに限定されるものではなく、亜臨界～超臨界状態の水の存在下に置かれることにより金属酸化物に転換可能な各種の塩を用いることができる。前駆体粒子は、水に対して高い溶解性を示し後述する水系溶媒に溶解するものであってもよく、水に対する溶解性に乏しく、水系溶媒中でコロイド粒子として分散（ゾル状）していてもよい。

[0028] 一態様では、上述の製造方法により得られる金属酸化物粒子は、六方晶フェライト粒子である。六方晶フェライト粒子は、磁性粒子であって、各種用途において有用であり、特に、磁気記録用磁性粉として有用なものである。

[0029] 置換元素を含まない六方晶フェライトは、 $AFe_{12}O_{19}$ で表される金属酸化物である。ここでAは、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛等のアルカリ土類金属である。なお六方晶フェライトには、上記の金属元素の一部が、後述する置換元素により置換されているものもある。

以上説明した六方晶フェライト粒子の前駆体粒子は、鉄塩とアルカリ土類金属塩とを水溶液中で混合することにより得ることができる。上記水溶液中では、通常、鉄とアルカリ土類金属とを含む塩が粒子状、好ましくはコロイド粒子として析出する。ここで析出する粒子は、その後に亜臨界～超臨界状態の水の存在下に置かれることによりフェライト化し六方晶フェライト粒子となる。そして本発明の一態様では、上記水溶液中に有機化合物を存在させる。有機化合物の詳細については後述する。

[0030] アルカリ土類金属塩としては、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、鉛等のアルカリ土類金属塩を用いることができる。アルカリ土類金属の種類は、所望の六方晶フェライトに応じて決定すればよい。例えばバリウムフェライトを得たい場合には、アルカリ土類金属塩としてバリウム塩を使用し、ストロンチウムフェライトを得たい場合には、ストロンチウム塩を使用する。また、バリウムフェライトとストロンチウムフェライトとの混晶を得たい場合には、アルカリ土類金属塩としてバリウム塩とストロンチウム塩を併用

すればよい。塩としては、水溶性塩が好ましく、例えば、水酸化物、塩化物、臭化物、沃化物等のハロゲン化物、硝酸塩等を用いることができる。

[0031] 鉄塩としては、鉄の水溶性塩、例えば、塩化物、臭化物、沃化物等のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、有機酸塩および錯塩等を用いることができる。鉄塩とアルカリ土類金属塩の混合比は、所望のフェライト組成に応じて決定すればよい。また、鉄塩、アルカリ土類金属塩に加えて、鉄およびアルカリ土類金属とともに六方晶フェライトを構成可能な任意元素の塩を添加してもよい。そのような任意元素としては、Nb、Co、Ti、Zn等が挙げられる。上記任意元素の塩の添加量も、所望のフェライト組成に応じて決定すればよい。

[0032] 以上説明した塩を、後述する有機化合物を含む水溶液中で混合することにより、上記塩に含まれていた元素を含む粒子（六方晶フェライト前駆体粒子）が析出する。ここで析出する粒子は、その後フェライト化し、六方晶フェライトに転換される。

[0033] 有機化合物

本発明の一態様にかかる金属酸化物粒子の製造方法では、上述の前駆体粒子の合成反応を、有機化合物の存在下で行う。これにより結果的に先に記載したように、微粒子の金属酸化物粒子を得ることができる。有機化合物としては、例えば、有機カルボン酸類、有機窒素化合物類、有機硫黄化合物類、有機リン化合物類およびそれらの塩、界面活性剤、各種ポリマーなどが挙げられる。ポリマーとしては、質量平均分子量が1000～10万程度のポリマーが好適であり、水溶性を示すものが好ましい。また、好ましいポリマーとしては、非イオン性ポリマー、水酸基含有ポリマーを挙げることができる。また、上記の塩としては、アルカリ金属塩が好適である。

[0034] 有機カルボン酸類としては、脂肪族カルボン酸類、脂環式カルボン酸類、芳香族カルボン酸類などが挙げられ、脂肪族カルボン酸類が好ましい。脂肪族カルボン酸は飽和脂肪族カルボン酸でも不飽和脂肪族カルボン酸でもよく、不飽和カルボン酸が好ましい。カルボン酸類の炭素数は、特に限定される

ものではなく、例えば2以上24以下、好ましくは5以上20以下、より好ましくは8以上16以下である。脂肪族カルボン酸の具体例としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、バクセン酸、エイコセン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0035] 有機窒素化合物類としては、有機アミン類、有機アミド化合物類、窒素含有複素環式化合物類などが挙げられる。

[0036] 有機アミン類としては、1級アミン類、2級アミン類および3級アミン類のいずれであってもよい。好ましくは1級アミン類、2級アミン類が挙げられる。例えば、脂肪族アミン類などが挙げられ、1級脂肪族アミン類、2級脂肪族アミン類を挙げることができる。アミン類の炭素数は、特に限定されるものではなく、例えば5以上24以下、好ましくは8以上20以下、より好ましくは12以上18以下である。有機アミン類の具体例としては、例えば、オレイルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジオクチルアミン等のアルキルアミン類、アニリン等の芳香族アミン、メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水酸基含有アミン類、さらにそれらの誘導体などが挙げられる。

[0037] 窒素含有複素環式化合物類としては、例えば、窒素原子を1～4個含有している飽和または不飽和の3～7員環を有する複素環式化合物類が挙げられる。ヘテロ原子として硫黄原子、酸素原子などを含有していてもよい。具体例としては、例えば、ピリジン、ルチジン、コリジン、キノリン類などが挙げられる。

- [0038] 有機硫黄化合物類としては、有機スルフィド類、有機スルホキシド類、硫黄含有複素環式化合物類などが挙げられる。具体例としては、例えば、ジブチルスルフィド等のジアルキルスルフィド類、ジメチルスルホキシドやジブチルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類、チオフェン、チオラン、チオモルホリン等の硫黄含有複素環式化合物類などが挙げられる。
- [0039] 有機リン化合物類としては、リン酸エステル類、フォスフィン類、フォスフィンオキシド類、トリアルキルフォスフィン類、亜リン酸エステル類、フォスホン酸エステル類、亜フォスホン酸エステル類、フォスフィン酸エステル類、亜フォスフィン酸エステルなどが挙げられる。例えば、トリブチルフォスフィン、トリヘキシルフォスフィン、トリオクチルフォスフィン等のトリアルキルフォスフィン類、トリブチルフォスフィンオキシド、トリヘキシルフォスフィンオキシド、トリオクチルフォスフィンオキシド（TOP O）、トリデシルフォスフィンオキシド等のトリアルキルフォスフィンオキシド類などが挙げられる。
- [0040] 更に、ポリマーおよび界面活性剤としては、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン（１）ラウリルエーテルリン酸、ラウリルエーテルリン酸、ポリリン酸ナトリウム、ビス（２－エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリアクリル酸およびその塩、ポリメタクリル酸およびその塩、ポリビニルアルコール等の水酸基含有ポリマー、ポリビニルピロリドン等の非イオン性ポリマー、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。界面活性剤は、カチオン性、アニオン性、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも用いることができ、アニオン性界面活性剤が好ましい。
- [0041] 上記有機化合物は、前駆体粒子の原料化合物とともに反応溶液中に存在させればよく、前駆体粒子の原料化合物との混合順序は特に限定されるものではない。合成反応中の前駆体粒子の凝集をより効果的に抑制する観点からは、反応溶媒に有機化合物を添加し溶解または懸濁させた後、原料化合物を添加することが好ましい。また、上記有機化合物は、そのまま反応溶媒中に添

加してもよく、溶液または懸濁液の状態で添加してもよい。

有機化合物の使用量は、前駆体粒子 100 質量部に対して 0.01～1000 質量部の範囲とすることが好ましく、0.05～500 質量部の範囲とすることがより好ましく、0.1～300 質量部の範囲とすることがより好ましい。ここで基準とする前駆体粒子量は、実測値または原料仕込み量からの理論生成量である。この点は、以下に前駆体粒子量を基準として記載する値についても、同様とする。

[0042] 上記合成反応は、通常、水系溶媒中で行われる。水系溶媒は、水のみであってもよく、水と有機溶媒との混合溶媒であってもよい。上記水系溶媒は、水が 50 質量%以上を占めることが好ましく、水のみであることがより好ましい。

[0043] 水系溶媒において水と併用され得る有機溶媒としては、水と混和性のもの、または、親水性のものが好ましい。この点からは極性溶媒の使用が好適である。ここで極性溶媒とは、誘電率が 15 以上、溶解パラメータが 8 以上の少なくとも一方を満たす溶媒をいう。好ましい有機溶媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、ニトリル類、ラクタム類、オキシム類、アミド類、尿素類、アミン類、スルフィド類、スルホキシド類、リン酸エステル類、カルボン酸類またはカルボン酸誘導体であるエステル類、炭酸または炭酸エステル類、エーテル類などが挙げられる。

[0044] 前駆体粒子の合成反応を行う反応溶液の pH は、液温 25℃での値として、例えば 4 以上 14 以下であり、5 以上 14 以下であることが好ましく、6 以上 13 以下であることがより好ましく、6 以上 8 以下であることがさらに好ましい。pH が上記範囲内の水系溶液中で合成反応を行うことにより、より微粒子の前駆体粒子を析出させることができる。このためには、任意に、pH 調整のために酸または塩基を反応溶液に添加することができる。ここで使用される塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水等を挙げることができるが、酸、塩基としては、pH 調整のために通常使用されるものを、何ら制限なく用いることができる。酸、

塩基の使用量は、上記範囲のpHが得られる量とすることが好ましい。反応は、温度制御なしの室温で行ってもよく、加熱または冷却しながら行ってもよい。

[0045] 以上説明した工程により、微粒子で粒子サイズが均一な前駆体粒子を得ることができる。このことが、後述する工程により前駆体粒子を転換させて得られる金属酸化物粒子の微粒子化に寄与していると、本発明者らは推察している。好ましくは、前駆体粒子の平均粒子サイズは25nm以下であり、より好ましくは20nm以下であり、更に好ましくは20nm未満である。また、前駆体粒子の平均粒子サイズは1nm以上であることが、後述の好ましい範囲の粒子サイズを有する金属酸化物粒子を得るうえで好ましい。また、粒度分布については、前駆体粒子の粒子サイズの変動係数は5%以上40%以下であることが好ましく、5%以上30%以下であることがより好ましい。なお上記変動係数は、10%以上30%以下であることもでき、15%以上30%以下であることもできる。

ここで、前駆体粒子の平均粒子サイズおよび粒子サイズの変動係数は、金属酸化物粉末の平均球相当径および球相当径の変動係数の測定方法として後述する方法により測定される値とする。

#### [0046] <金属酸化物粒子への転換>

以上説明した工程により合成された前駆体粒子は、合成反応後の反応溶液から公知の方法で回収してもよく、合成反応後の反応溶液をそのまま金属酸化物粒子への転換のための反応に付してもよい。後者の方法が、工程が簡便であり好ましい。本発明の一態様にかかる金属酸化物粒子の製造方法では、前駆体粒子を含む水系溶液を、上述の温度および圧力で上記水系溶液に含まれる水が亜臨界～超臨界状態となるように加熱および加圧することにより、前駆体粒子を金属酸化物粒子に転換する。より好ましくは、加熱温度は300℃～500℃の範囲、加圧の圧力は、20MPa～50MPaの範囲であり、更に好ましい加熱温度は350℃～500℃の範囲である。この加熱および加圧は、溶液を送液することなく反応槽中の反応溶液に対して行っても

よいが（バッチ式水熱合成プロセス）、生産性向上の観点からは、連続的に送液されている溶液を加熱および加圧することが（連続式水熱合成プロセス）、好ましい。

[0047] 連続式水熱合成プロセスの具体的態様としては、

（１）前駆体粒子を含む水系溶液を、内部を流れる流体を 300℃以上に加熱し、かつ 20 MPa 以上の圧力を加えて加圧する反応流路に連続的に送液することにより、上記反応流路内で前駆体粒子を金属酸化物に転換する。

（２）前駆体粒子を含む水系溶液を、300℃以上に加熱され、かつ 20 MPa 以上の圧力が加えられた水が連続的に送液されている送液路に添加し、かつこの水と六方晶フェライト前駆体粒子を含む水溶液との混合液を、300℃以上に加熱し、かつ 20 MPa 以上の圧力を加えながら連続的に送液することにより、前駆体粒子を金属酸化物に転換する。

態様（２）は、亜臨界～超臨界状態にある水と、前駆体粒子を含む水溶液とを接触させる点において、前駆体粒子を含む水溶液を亜臨界～超臨界状態にすべく加熱・加圧する態様（１）と相違する。態様（２）は、亜臨界～超臨界状態にある水と接触することで、前駆体粒子が瞬時に高反応状態に置かれるため転換が早期に進行する点で、有利である。なお反応を良好に進行させるためには、送液路に添加される水系溶液中の前駆体粒子の量は、溶媒 100 質量部あたり 0.01～10 質量部程度とすることが好ましい。

[0048] 上記送液路内では、高反応性状態の水と前駆体粒子を含む水系溶液とが混合され、この混合液が送液される。そして更に送液路内で、混合液を 300℃以上に加熱し、かつ 20 MPa 以上の圧力を加えながら連続的に送液する。水が存在する反応系を、300℃以上に加熱し、かつ 20 MPa 以上の圧力を加えて加圧することで水が亜臨界～超臨界状態となり、この状態の水の存在下で、前駆体粒子が金属酸化物粒子へ転換する反応が更に進行する。より好ましくは、加熱温度は 300℃～500℃の範囲、反応系に加える圧力は、20 MPa～50 MPa の範囲であり、さらに好ましい加熱温度は 350℃～500℃の範囲である。こうして前駆体粒子が転換された、金属酸化

物粒子を得ることができる。

[0049] 以上の一連の工程は、連続的に溶液を送液し水と混合しつつ行うことが、作業性および生産性の観点から、有利である。図1は、そのような工程の実施が可能な、連続的水熱合成プロセスに好適な製造装置の一態様の概略説明図である。

[0050] 図1に示す製造装置は、液槽1、2、加熱手段4（4a～4c）、加圧送液手段5a、5b、反応器6、冷却部7、濾過手段8、圧力調整弁9、および回収部10を含み、配管100、101に、各液槽から流体が送液される。

[0051] 一態様では、液槽1に精製水、蒸留水等の水を、液槽2に前駆体粒子溶液を、それぞれ導入する。液槽1に導入された水は、加圧送液手段5aにより圧力を加えられながら配管100内に送液され、加熱手段4において加熱されることで、亜臨界～超臨界状態の水となり、混合部M1に達する。

[0052] 一方、液槽2から加圧送液手段5bにより配管101に送液された前駆体粒子溶液は送液され、混合部M1に達する。次いで、混合部M1において、前駆体粒子溶液が、亜臨界～超臨界状態の水と接触することで、前駆体粒子が金属酸化物粒子に転換する反応が開始される。その後、引き続き、反応器6内において加熱し、更に加圧手段5aにより圧力を加えることにより、反応器6内の反応系に存在する水が亜臨界～超臨界状態となり前駆体粒子が金属酸化物粒子へ転換する反応が更に進行する。その後、排出口M2から、前駆体粒子が転換した、金属酸化物粒子を含む溶液が排出される。排出された溶液は、冷却部7において冷水と混合することで冷却された後、濾過手段（フィルター等）8で金属酸化物粒子が捕集される。濾過手段8で捕集された金属酸化物粒子は濾過手段8から放出され圧力調整弁9を経て回収部10に回収される。

[0053] 上述の方法では、内部に送液される流体に圧力をかけるため、配管として、高圧用の金属配管を用いることが好ましい。配管を構成する金属としては、低腐食性であることから、SUS316、SUS304などのステンレス

鋼、またはインコネル（登録商標）、ハステロイ（登録商標）などのニッケル基合金が好ましい。ただし、これらに限定されるものではなく、同等もしくは類似の材料も用いることができる。また、特開 2010-104928 号公報に記載された積層構成の配管を用いてもよい。

[0054] なお図 1 に示す製造装置では、亜臨界～超臨界状態の水と前駆体粒子溶液とは、配管同士をティー型の継ぎ手で接合した混合部 M1 において混合されるが、特開 2007-268503 号公報、特開 2008-12453 号公報、特開 2010-75914 号公報に記載のリアクター等を用いてもよい。リアクターの素材としては、特開 2007-268503 号公報、特開 2008-12453 号公報、特開 2010-75914 号公報に記載された素材が好ましい。具体的には、配管を構成する金属として好適なものとして上述したものが好ましい。ただし、これらに限定されるものではなく、同等もしくは類似の材料も用いることができる。また、低腐食性のチタン合金、タンタル合金、およびセラミックスなどと組み合わせてもよい。

[0055] 図 2 は、連続的水熱合成プロセスに好適な製造装置の他の一態様の概略説明図である。図 2 に示す製造装置は、液槽 1、2 に加えて液槽 3 が設けられ、この液槽 3 中の流体のための加圧送液手段 5 c および配管 102 が設けられている点で、図 1 に示す製造装置と相違する。この液槽 3 へ添加剤溶液を導入し配管 102 へ送液し前駆体粒子溶液と混合した後、混合溶液を混合部 M1 において亜臨界～超臨界の状態の水と接触させてもよい。即ち、本発明の一態様にかかる金属酸化物粒子の製造方法では、前駆体粒子溶液に添加剤を添加した後に、亜臨界～超臨界状態の水と接触させ金属酸化物粒子への転換反応を行うこともできる。ここで添加される添加剤の好ましい態様としては、前述の有機化合物を挙げることができる。有機化合物を添加することは、より一層微粒子かつ粒子サイズが均一な金属酸化物粒子を得るうえで有効である。有機化合物は、例えば前駆体粒子 100 質量部に対して 1～1000 質量部程度の量で、前駆体粒子溶液と混合することができる。

[0056] こうして得られた金属酸化物粒子は、任意に、洗浄、乾燥等の等の後工程

に付することができる。

[0057] [金属酸化物粉末]

本発明の更なる態様は、上述の製造方法により得られた金属酸化物粒子からなる金属酸化物粉末に関する。

[0058] 上述の製造方法によれば、水熱合成プロセスにより、微粒子かつ粒子サイズの均一性に優れる金属酸化物粒子を得ることができる。例えば、上記金属酸化物粉末は、平均球相当径として5 nm以上30 nm以下、更には5 nm以上20 nm以下の平均粒子サイズを有することができる。また、粒子サイズの均一性に関しては、球相当径の変動係数が5%以上40%以下のシャープな粒度分布を示すことができる。なお上記変動係数は、10%以上35%以下、更には15%以上30%以下であることもできる。このような微粒子かつ粒子サイズの均一性に優れる金属酸化物粉末は、磁気記録分野、半導体分野、触媒分野、等の各種分野において有用である。

[0059] 上記の平均球相当径とは、透過電子顕微鏡観察法により求められる値とする。具体的には、加速電圧100 kVの電子顕微鏡（例えば日立製透過型電子顕微鏡H-9000型）を用いて直接法で撮影した粒子写真における、500個の粒子の投影面積から球相当径を求め、500個の粒子の平均値を平均球相当径とする。より詳しくは、粒子写真を、撮影倍率100000倍で撮影し、総倍率500000倍になるように印画紙にプリントする。粒子写真から目的の粒子を選びデジタイザーで粉体の輪郭をトレースしカールツァイス製画像解析ソフトKS-400で粒子のサイズを測定する。また、球相当径の変動係数とは、500個の粒子の球相当径について標準偏差を求めて平均球相当径で除した値である。なお板状粒子など、等方粒子ではない粒子については、側面からの透過電子顕微鏡観察により直径と厚みを求めて、球相当径を求める。ここで等方粒子とは、長軸長と短軸長との比（長軸長／短軸長）が1以上2以下である粒子をいい、好ましくは1以上1.5以下である粒子をいう。例えば磁気記録媒体では、磁性層において磁性体の充填率を高めることにより更なる高密度記録を達成するためには、磁性体は等方粒子

であることが好ましい。

例えば、後述する磁気記録媒体においては、30 nm以下、好ましくは20 nm以下の粒子サイズを有する微粒子磁性体により、高記録密度を実現することができる。また、5 nm以上の粒子サイズを有する磁性体は、磁化の安定性の観点から好ましい。したがって、上記金属酸化物粉末は、磁気記録媒体の磁性層における強磁性粉末として好適なものである。すなわち、上記金属酸化物粉末の好ましい一態様としては、磁気記録用磁性粉を挙げることができる。そのような磁性粉の好ましい具体的態様としては、強磁性六方晶フェライト粉末を挙げることができる。鉄塩とアルカリ土類金属塩から形成される前駆体粒子を前述の工程に付すことにより、六方晶フェライト粒子からなる強磁性六方晶フェライト粉末を得ることができる。

以上記載した粒子サイズは、粉体として存在する金属酸化物粉末については、当該粉末を透過型電子顕微鏡により観察することで求めることができる。一方、磁気記録媒体の磁性層等の塗膜に含まれている金属酸化物粉末については、塗膜から粉末を抽出し測定用試料を得ることができる。例えば、磁気記録媒体から磁性層を剥ぎ取り、この磁性層100～500 mgにn-ブチルアミンを0.1～100 ml加え、ガラス管中に封かんし熱分解装置にセットして100℃で約3日加熱する。冷却後にガラス管から内容物を取り出し、遠心分離し、液と固形分を分離する。分離した固形分をアセトンで洗浄し、粉末試料を得る。100℃程度の加熱や有機溶剤への浸漬では酸化物へのダメージはほとんどないため、上記方法により、磁性層に含まれていた状態の粉末の粒子サイズの測定が可能である。

#### [0060] [磁気記録媒体]

本発明の一態様は、非磁性支持体上に強磁性粉末および結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、強磁性粉末として、上述の金属酸化物粉末を含む磁気記録媒体に関する。

先に記載した通り、上述の金属酸化物粉末は微粒子かつ粒子サイズの均一性に優れるものであり得るため、この金属酸化物粉末を磁性層の強磁性粉末

として用いることにより、優れた電磁変換特性を有する磁気記録媒体を提供することができる。

以下、本発明の一態様にかかる磁気記録媒体について、更に詳細に説明する。

[0061] 磁性層

磁性層に使用される強磁性粉末である金属酸化物粉末およびその製造方法の詳細は、前述の通りである。

[0062] 磁性層は、強磁性粉末とともに結合剤を含む。磁性層に含まれる結合剤としては、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ル樹脂などから単独また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ものはポリウレタン樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、塩化ビニル系樹脂である。これらの樹脂は、後述する非磁性層においても結合剤として使用することができる。以上の結合剤については、特開2010-24113号公報段落0029～0031を参照できる。また、上記樹脂とともにポリイソシアネート系硬化剤を使用することも可能である。

[0063] 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。以上説明した添加剤は、所望の性質に応じて市販品を適宜選択して使用することができる。

[0064] 非磁性層

次に非磁性層に関する詳細な内容について説明する。本発明の一態様にかかる磁気記録媒体は、非磁性支持体と磁性層との間に非磁性粉末と結合剤を含む非磁性層を有することができる。非磁性層に使用される非磁性粉末は、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。これらの非磁性粉末は、市販品として入手可能であり、公知の方法で製造することもできる。その詳細については、特開2010-24113号公報段落0036～0039を参照できる。

[0065] 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。また、非磁性層にはカーボンブラックや有機質粉末を添加することも可能である。それらについては、例えば特開2010-24113号公報段落0040～0042を参照できる。

[0066] 非磁性支持体

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

これらの支持体はあらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理などを行ってもよい。また、本発明に用いることのできる非磁性支持体の表面粗さはカットオフ値0.25mmにおいて中心平均粗さRa3～10nmが好ましい。

[0067] 層構成

本発明の一態様にかかる磁気記録媒体の厚み構成は、非磁性支持体の厚みが、好ましくは3～80μmである。磁性層の厚みは、用いる磁気ヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、一般には0.01～0.15μmであり、好ましくは0.02～0.12μmであり、さらに好ましくは0.03～0.10μm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。

[0068] 非磁性層の厚みは、例えば $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。なお、本発明の一態様にかかる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、本発明の一態様にかかる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 $10 \text{ mT}$ 以下または抗磁力が $7.96 \text{ kA/m}$  ( $1000 \text{ e}$ ) 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。

[0069] バックコート層

磁気記録媒体には、非磁性支持体の磁性層を有する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。バックコート層には、カーボンブラックと無機粉末が含有されていることが好ましい。バックコート層形成のための結合剤、各種添加剤は、磁性層や非磁性層の処方を適用することができる。バックコート層の厚みは、 $0.9 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ が更に好ましい。

[0070] 製造方法

磁性層、非磁性層またはバックコート層を形成するための塗布液を製造する工程は、通常、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上に分かれていてもかまわない。本発明で用いられる強磁性粉末、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。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、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使

用することが好ましい。これらの混練処理の詳細については特開平 1 - 1 0 6 3 3 8 号公報、特開平 1 - 7 9 2 7 4 号公報に記載されている。また、磁性層塗布液、非磁性層塗布液またはバックコート層塗布液を分散させるには、ガラスビーズを用いることができる。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。磁気記録媒体の製造方法の詳細については、例えば特開 2 0 1 0 - 2 4 1 1 3 号公報段落 0 0 5 1 ~ 0 0 5 7 を参照できる。

[0071] 以上説明した本発明の一態様にかかる磁気記録媒体は、上述の金属酸化物粉末を磁性層に含むことにより高密度記録領域において高い電磁変換特性を発揮することができるため、バックアップテープ等の大容量磁気記録媒体として好適である。

## 実施例

[0072] 以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし本発明は、実施例に示す態様に限定されるものではない。以下に記載の「部」は、「質量部」を示す。また、下記工程および評価は、特記しない限り、 $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  の大気中で行った。

[0073] 下記の X 線回折分析 (XRD 測定) は、Cu K $\alpha$  線を 45 kV、40 mA の条件で走査し、XRD パターンを測定することにより行った。

[0074] 下記の前駆体粒子 (水酸化物ゾル) に含まれる水酸化物粒子の平均粒子サイズおよび粒子サイズの変動係数、六方晶フェライトの平均球相当径および変動係数は、電子顕微鏡として日立製透過型電子顕微鏡 H-9000 型を用いて、先に記載した方法により求めた。

[0075] また、前駆体粒子の合成反応時の反応溶液の pH は、溶液を一部取り出し液温  $25^{\circ}\text{C}$  で測定した値である。

[0076] 1. 金属酸化物粒子 (六方晶フェライト粒子) に関する実施例・比較例  
[実施例 1 - 1]

### (1) 前駆体粒子溶液の調製

精製水にオレイン酸ナトリウム ( $C_{17}H_{33}COONa$ ) を溶解し、水酸化バリウム ( $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ )、硝酸鉄(III) ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )、およびKOHを溶解することで、前駆体粒子溶液として用いる水酸化物ゾルを調製した。調製した水溶液(ゾル)の濃度(BaとFeの合計濃度)は0.01M、Ba/Feモル比は0.5であった。オレイン酸ナトリウムの濃度は、0.1Mであった。KOHは、反応溶液中のpHが8となる量、添加した。

### (2) 連続的水熱合成プロセスによる六方晶フェライト粒子の合成

図1に示す製造装置の液槽2に、上記(1)で調製した水溶液(ゾル)を導入した。なお製造装置の配管としては、SUS316BAチューブを用いた。

液槽1に導入した精製水を高圧ポンプ5aで送液しつつヒーター4で加熱することで配管100中に高温高压水を流通させた。この際、加熱手段4cを通過後の高温高压水の温度が450℃、圧力が30MPaとなるように温度および圧力を制御した。

一方、水溶液(ゾル)を25℃で配管101に高圧ポンプ5bを用いて送液し混合部M1において上記高温高压水と混合させ、引き続き、反応器6において400℃、30MPaで加熱・加圧することにより、バリウムフェライトナノ粒子を合成した。

バリウムフェライトナノ粒子合成後、冷却部7において冷水によりバリウムフェライトナノ粒子を含んだ液を冷却し、収集した。

収集した粒子をエタノールで洗浄し、続いて遠心分離することにより、バリウムフェライトナノ粒子を分離した。

#### [0077] [比較例1-1]

上記(1)においてオレイン酸ナトリウムを用いなかった点以外、実施例1-1と同様に行った。

#### [0078] [実施例1-2～1-11]

上記（１）におけるオレイン酸ナトリウム濃度を表１に示す濃度とし、反応液のｐＨが表１に示す値となるように前駆体粒子の合成反応を行った点以外、実施例１－１と同様に行った。

[0079] [実施例１－１２]

水酸化バリウム（ $\text{Ba}(\text{OH})_{28}\text{H}_2\text{O}$ ）に代えて水酸化ストロンチウム（ $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）を用いた点以外、実施例１－１と同様に行いストロンチウムフェライトナノ粒子を得た。

[0080] [実施例１－１３～１－１５]

オレイン酸ナトリウムに代えて表１に示す種類、濃度の有機化合物を用いた点以外、実施例１－１と同様に行った。

[0081] [比較例１－２]

上記（１）においてオレイン酸ナトリウムを使用せず、図２に示す製造装置の配管１０２からオレイン酸ナトリウム含有水溶液（オレイン酸濃度０．１Ｍ）を導入し体積比で前駆体溶液：オレイン酸ナトリウム含有水溶液１：１となるように前駆体溶液と混合した点以外、実施例１－１と同様に行った。

[0082] 以上の実施例、比較例で得られた粒子をＸ線回折分析したところ、六方晶フェライトであることが確認された。前駆体粒子の平均粒子サイズ、粒子サイズの変動係数、および得られた六方晶フェライトナノ粒子の平均球相当径、変動係数を、下記表１に示す。

[0083]

[表1]

|         | アルカリ土類金属塩                                          | 前駆体粒子<br>合成反応時のpH | 有機化合物種類、濃度                           | 前駆体粒子   |      | 六方晶フェライト |      |
|---------|----------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|---------|------|----------|------|
|         |                                                    |                   |                                      | 平均粒子サイズ | 変動係数 | 平均球相当径   | 変動係数 |
| 実施例1-1  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | オレイン酸ナトリウム0.1M                       | 8.0nm   | 18%  | 9.3nm    | 19%  |
| 実施例1-2  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 10                | オレイン酸ナトリウム0.1M                       | 13.0nm  | 19%  | 14.3nm   | 21%  |
| 実施例1-3  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 12                | オレイン酸ナトリウム0.1M                       | 16.2nm  | 21%  | 18.0nm   | 20%  |
| 実施例1-4  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 14                | オレイン酸ナトリウム0.1M                       | 19.2nm  | 28%  | 19.8nm   | 25%  |
| 実施例1-5  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 6                 | オレイン酸ナトリウム0.1M                       | 10.0nm  | 22%  | 10.8nm   | 25%  |
| 実施例1-6  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 5                 | オレイン酸ナトリウム0.1M                       | 13.1nm  | 23%  | 14.5nm   | 26%  |
| 実施例1-7  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 4                 | オレイン酸ナトリウム0.1M                       | 23.5nm  | 35%  | 26.0nm   | 35%  |
| 実施例1-8  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | オレイン酸ナトリウム0.05M                      | 9.8nm   | 20%  | 11.2nm   | 23%  |
| 実施例1-9  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | オレイン酸ナトリウム1M                         | 6.8nm   | 20%  | 7.5nm    | 24%  |
| 実施例1-10 | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | オレイン酸ナトリウム5M                         | 5.6nm   | 23%  | 6.0nm    | 25%  |
| 実施例1-11 | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | オレイン酸ナトリウム10M                        | 5.3nm   | 24%  | 5.5nm    | 23%  |
| 実施例1-12 | $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | オレイン酸ナトリウム0.1M                       | 6.9nm   | 23%  | 7.3nm    | 20%  |
| 比較例1-1  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | なし                                   | 28.9nm  | 42%  | 48.0nm   | 45%  |
| 比較例1-2  | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | なし                                   | 28.9nm  | 39%  | 40.2nm   | 43%  |
| 実施例1-13 | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | ポリビニルピロリドン(質量平均分子量10000)<br>0.1質量%   | 12.0nm  | 27%  | 13.4nm   | 30%  |
| 実施例1-14 | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | ポリビニルアルコール(質量平均分子量15000)<br>0.1質量%   | 11.0nm  | 29%  | 12nm     | 34%  |
| 実施例1-15 | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 8                 | ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム<br>0.05質量% | 5.0nm   | 15%  | 10.3nm   | 20%  |

[0084] 以上の実施例と比較例との対比により、本発明の一態様にかかる製造方法によれば、微粒子かつ粒子サイズが均一な金属酸化物粒子が得られることが

確認できる。

[0085] 2. 磁気記録媒体（磁気テープ）に関する実施例・比較例

[0086] [実施例 2-1 ~ 2-15、比較例 2-1、2-2]

(1) 磁性層塗布液処方

(磁性液)

強磁性六方晶フェライト粉末（表 2 記載）：100 部

SO<sub>3</sub>Na 基含有ポリウレタン樹脂：14 部

（質量平均分子量：70,000、SO<sub>3</sub>Na 基：0.4 meq/g）

シクロヘキサノン：150 部

メチルエチルケトン：150 部

(研磨剤液)

研磨剤液 A アルミナ研磨剤（平均粒子径：100 nm）：3 部

スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂：0.3 部

（質量平均分子量：70,000、SO<sub>3</sub>Na 基：0.3 meq/g）

シクロヘキサノン：26.7 部

研磨剤液 B ダイヤモンド研磨剤（平均粒子径：100 nm）：1 部

スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂：0.1 部

（質量平均分子量：70,000、SO<sub>3</sub>Na 基：0.3 meq/g）

シクロヘキサノン：26.7 部

(シリカゾル)

コロイダルシリカ（平均粒径 100 nm）：0.2 部

メチルエチルケトン：1.4 部

(その他成分)

ステアリン酸：2 部

ブチルステアレート：6 部

ポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製コロネート）：2.5 部

(仕上げ添加溶剤)

シクロヘキサノン：200 部

メチルエチルケトン：200部

[0087] (2) 非磁性層塗布液処方

非磁性無機粉末  $\alpha$ -酸化鉄：100部

平均長軸長：10 nm

平均針状比：1.9

BET比表面積：75 m<sup>2</sup>/g

カーボンブラック：25部

平均粒径 20 nm

SO<sub>3</sub>Na基含有ポリウレタン樹脂：18部

(質量平均分子量：70,000、SO<sub>3</sub>Na基：0.2 meq/g)

ステアリン酸：1部

シクロヘキサノン：300部

メチルエチルケトン：300部

[0088] (3) バックコート層塗布液処方

非磁性無機粉末  $\alpha$ -酸化鉄：80部

平均長軸長：0.15  $\mu$ m

平均針状比：7

BET比表面積：52 m<sup>2</sup>/g

カーボンブラック：20部

平均粒径 20 nm

塩化ビニル共重合体：13部

スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂：6部

フェニルホスホン酸：3部

シクロヘキサノン：155部

メチルエチルケトン：155部

ステアリン酸：3部

ブチルステアレート：3部

ポリイソシアネート：5部

シクロヘキサノン：200部

[0089] (3) 磁気テープの作製

上記磁性液を、バッチ式縦型サンドミルを用いて24時間分散した。分散メディアとしては、0.5mmφのジルコニアビーズを使用した。研磨剤液はバッチ型超音波装置(20kHz, 300W)で24時間分散した。これらの分散液を他の成分(シリカゾル、その他成分および仕上げ添加溶剤)と混合後、バッチ型超音波装置(20kHz, 300W)で30分処理を行った。その後、0.5μmの平均孔径を有するフィルターを用いてろ過を行い磁性層塗布液を作製した。

非磁性層塗布液については、各成分をバッチ式縦型サンドミルを用いて、24時間分散した。分散メディアとしては、0.1mmφのジルコニアビーズを使用した。得られた分散液を0.5μmの平均孔径を有するフィルターを用いてろ過を行い非磁性層用塗布液を作製した。

バックコート層塗布液は、潤滑剤(ステアリン酸およびブチルステアレート)とポリイソシアネート、シクロヘキサノン200部を除いた各成分をオープン型ニーダにより混練・希釈した後、横型ビーズミル分散機により、1mmφのジルコニアビーズを用い、ビーズ充填率80%、ローター先端周速10m/秒で、1パス滞留時間を2分とし、12パスの分散処理を行った。その後残りの成分を分散液に添加し、ディゾルバーで攪拌した。得られた分散液を1μmの平均孔径を有するフィルターを用いてろ過しバックコート層塗布液を作製した。

その後、厚み5μmのポリエチレンナフタレート製支持体(光学式3次元粗さ計で、20倍対物レンズを使用して測定した際の中心線表面粗さ(Ra値): 1.5nm、幅方向ヤング率: 8GPa、縦方向ヤング率: 6GPa)に、乾燥後の厚みが100nmになるように非磁性層塗布液を塗布、乾燥した後、その上に乾燥後の厚みが70nmになるように磁性層塗布液を塗布した。この磁性層塗布液が未乾状態にあるうちに磁場強度0.6Tの磁場を、塗布面に対し垂直方向に印加し垂直配向処理を行った後乾燥させた。その

後支持体の反対面に乾燥後の厚みが $0.4\mu\text{m}$ になるようにバックコート層塗布液を塗布、乾燥させた。

その後金属ロールのみから構成されるカレンダーで、速度 $100\text{m}/\text{分}$ 、線圧 $300\text{kg}/\text{cm}$ 、温度 $100^\circ\text{C}$ で表面平滑化処理を行った後、 $70^\circ\text{C}$ のDry環境で36時間熱処理を行った。熱処理後 $1/2$ インチ幅にスリットし、磁気テープを得た。

[0090] (4) 電磁変換特性 (SNR) の評価

各磁気テープに対し、記録ヘッド (MIG、ギャップ $0.15\mu\text{m}$ 、 $1.8\text{T}$ ) と再生用GMRヘッドをドラムテスターに取り付けて、トラック密度 $16\text{KTPi}$ 、線記録密度 $400\text{Kbpi}$  (面記録密度 $6.4\text{Gbps}$ ) の信号を記録および再生し、再生信号とノイズとの比 (SNR) を求めた。結果を下記表2に示す。

[0091] [表2]

|         | 媒体評価結果  |                    |
|---------|---------|--------------------|
|         | 強磁性粉末   | SNR                |
| 実施例2-1  | 実施例1-1  | +2.1dB             |
| 実施例2-2  | 実施例1-2  | +1.6dB             |
| 実施例2-3  | 実施例1-3  | +1.3dB             |
| 実施例2-4  | 実施例1-4  | +1.2dB             |
| 実施例2-5  | 実施例1-5  | +2.0dB             |
| 実施例2-6  | 実施例1-6  | +1.6dB             |
| 実施例2-7  | 実施例1-7  | +0.8dB             |
| 実施例2-8  | 実施例1-8  | +1.9dB             |
| 実施例2-9  | 実施例1-9  | +2.4dB             |
| 実施例2-10 | 実施例1-10 | +2.7dB             |
| 実施例2-11 | 実施例1-11 | +2.8dB             |
| 実施例2-12 | 実施例1-12 | +2.5dB             |
| 比較例2-1  | 比較例1-1  | $\pm 0.0\text{dB}$ |
| 比較例2-2  | 比較例1-2  | +0.2dB             |
| 実施例2-13 | 実施例1-13 | +1.7dB             |
| 実施例2-14 | 実施例1-14 | +1.8dB             |
| 実施例2-15 | 実施例1-15 | +2.0dB             |

[0092] 評価結果

表2に示す結果から、本発明の一態様にかかる製造方法により得られた微粒子強磁性六方晶フェライト粉末を磁性層の強磁性粉末として用いることにより、優れた電磁変換特性 (高SNR) を示す磁気記録媒体が得られること

が確認できる。

### 産業上の利用可能性

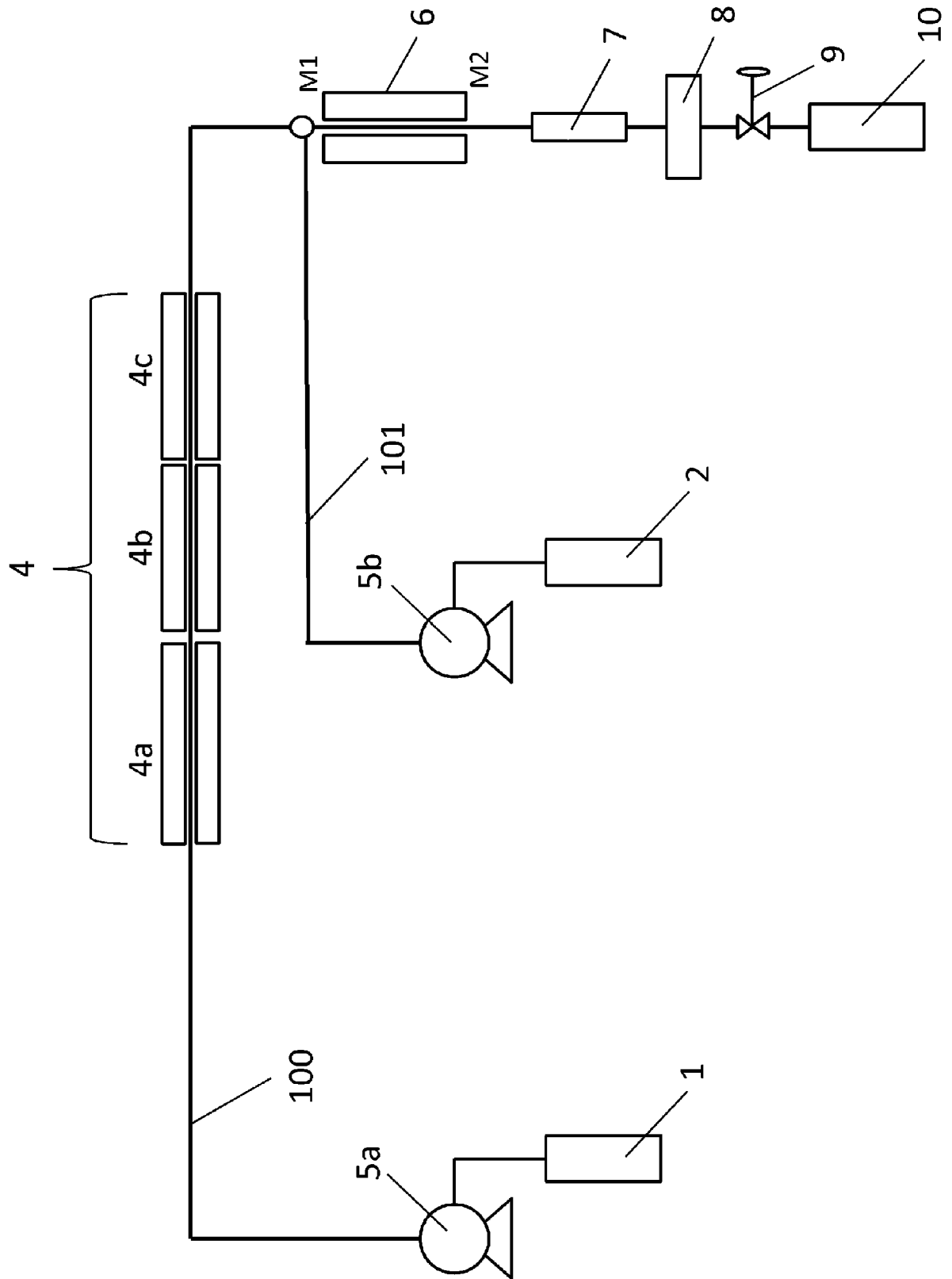
[0093] 本発明は、バックアップテープ等の大容量磁気記録媒体の製造分野において有用である。

## 請求の範囲

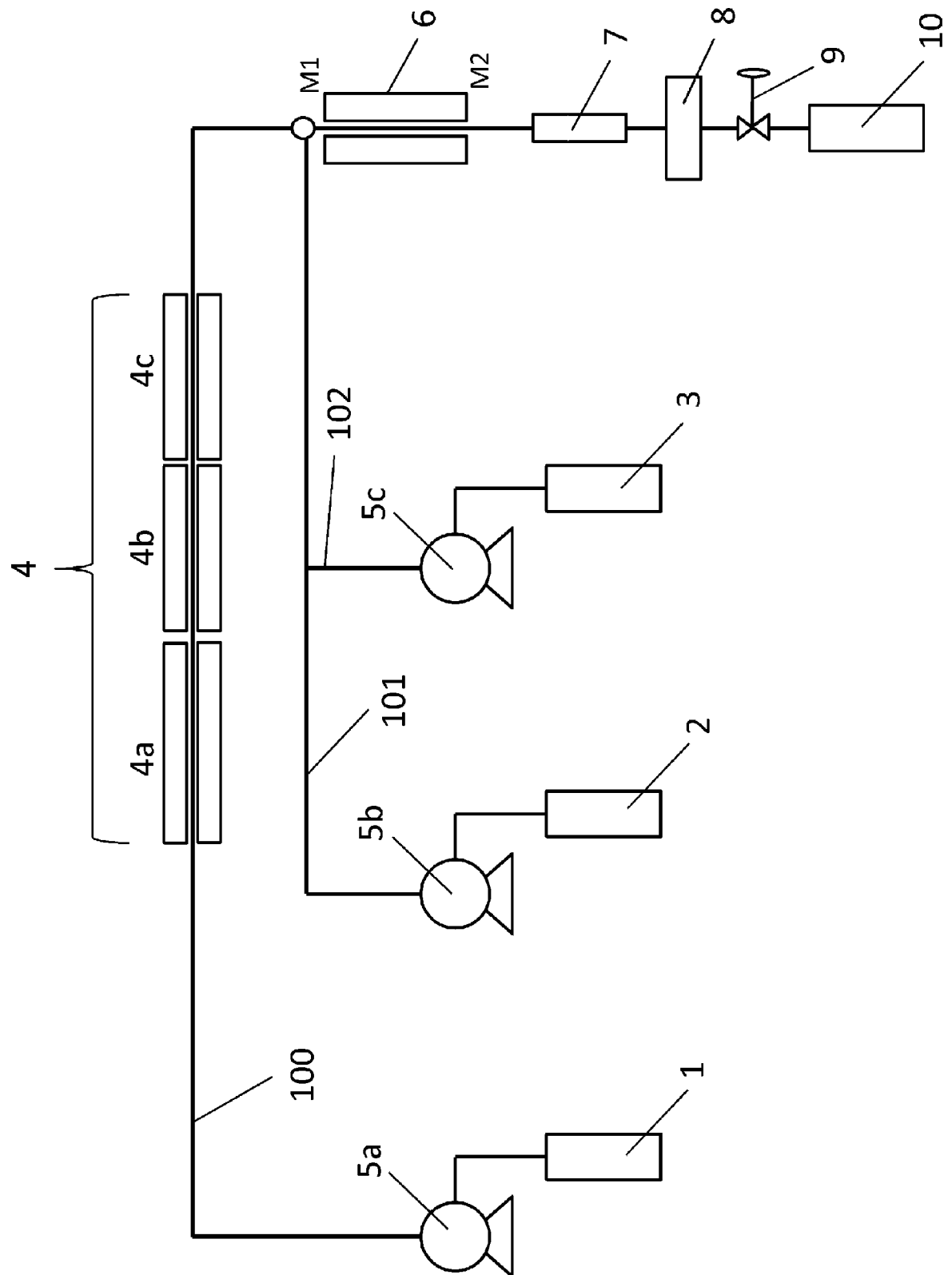
- [請求項1] 金属酸化物の前駆体粒子合成反応を有機化合物の存在下で行い前駆体粒子を得ること、および、  
得られた前駆体粒子を含む水系溶液を、300℃以上に加熱し、かつ20MPa以上の圧力を加えて加圧することにより前記前駆体粒子を金属酸化物粒子に転換すること、  
を含む、金属酸化物粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記水系溶液を連続的に送液しつつ、前記加熱および加圧を行う請求項1に記載の金属酸化物粒子の製造方法。
- [請求項3] 前記合成反応を、pHが5～14の範囲である水系反応溶液中で行う請求項1または2に記載の金属酸化物粒子の製造方法。
- [請求項4] 前記前駆体粒子の平均粒子サイズは25nm以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の金属酸化物粒子の製造方法。
- [請求項5] 前記前駆体粒子の粒子サイズの変動係数は5%以上40%以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の金属酸化物粒子の製造方法。
- [請求項6] 前記合成反応を、鉄塩、アルカリ土類金属塩、および前記有機化合物を水溶液中で混合することにより行い六方晶フェライトの前駆体粒子を析出させる請求項1～5のいずれか1項に記載の金属酸化物粒子の製造方法。
- [請求項7] 前記前駆体粒子の金属酸化物粒子への転換を、  
前記合成反応により得られた前駆体粒子を含む前駆体粒子溶液を、300℃以上に加熱され、かつ20MPa以上の圧力が加えられた水が連続的に送液されている送液路に添加すること、および、  
前記送液路内で、前記水と前駆体粒子溶液との混合液を300℃以上に加熱し、かつ20MPa以上の圧力を加えながら連続的に送液することにより、前記前駆体粒子を金属酸化物粒子に転換すること、  
により行う請求項1～6のいずれか1項に記載の金属酸化物粒子の製造方法。

- [請求項8] 前記金属酸化物粒子は、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、およびそれらの混晶からなる群から選択される六方晶フェライト粒子である請求項1～7のいずれか1項に記載の金属酸化物粒子の製造方法。
- [請求項9] 前記有機化合物は、カルボン酸およびその塩、アニオン性界面活性剤、ならびに水溶性ポリマーからなる群から選択される有機化合物である請求項1～8のいずれか1項に記載の金属酸化物粒子の製造方法。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の製造方法により得られた金属酸化物粉末。
- [請求項11] 強磁性六方晶フェライト粉末である請求項10に記載の金属酸化物粉末。
- [請求項12] 磁気記録用磁性粉である請求項10または11に記載の金属酸化物粉末。
- [請求項13] 平均球相当径が5 nm以上30 nm以下である請求項10～12のいずれか1項に記載の金属酸化物粉末。
- [請求項14] 球相当径の変動係数が5 %以上40 %以下である請求項10～13のいずれか1項に記載の金属酸化物粉末。
- [請求項15] 非磁性支持体上に強磁性粉末と結合剤とを含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、  
前記強磁性粉末は、請求項10～14のいずれか1項に記載の金属酸化物粉末である磁気記録媒体。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075843

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G49/00(2006.01)i, C01B13/14(2006.01)i, G11B5/706(2006.01)i, G11B5/714(2006.01)i, G11B5/84(2006.01)i, H01F1/11(2006.01)i

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)

C01G49/00, C01B13/14, G11B5/706, G11B5/714, G11B5/84, H01F1/11

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

Science Direct, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                    | Relevant to claim No.                  |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| X<br>A    | JP 62-59531 A (Ube Industries, Ltd.),<br>16 March 1987 (16.03.1987),<br>claims; page 3, upper right column, 5th line<br>from the bottom to page 3, lower left column,<br>line 2; examples<br>(Family: none)                                                                                                                           | 1-3, 5, 6,<br>8-12, 14, 15<br>4, 7, 13 |
| X<br>A    | JP 61-219721 A (Central Glass Co., Ltd.),<br>30 September 1986 (30.09.1986),<br>claims; page 2, lower left column, 2nd line<br>from the bottom to page 2, lower right column,<br>3rd line from the bottom; page 3, upper left<br>column, line 9 to page 3, upper left column,<br>2nd line from the bottom; examples<br>(Family: none) | 1-3, 5, 6,<br>8-12, 14, 15<br>4, 7, 13 |

☒ 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 application or patent 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  
16 December 2014 (16.12.14)

Date of mailing of the international search report  
06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075843

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                     | Relevant to claim No.                  |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| X<br>A    | JP 61-40823 A (Dowa Mining Co., Ltd.),<br>27 February 1986 (27.02.1986),<br>claims; table 1; examples<br>& US 4789494 A                                                                | 1-3, 5, 6,<br>8-12, 14, 15<br>4, 7, 13 |
| X<br>A    | JP 2007-269601 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>18 October 2007 (18.10.2007),<br>claims; paragraphs [0018] to [0028], [0048] to<br>[0056], [0059]; examples; fig. 2<br>(Family: none) | 10-15<br>1-9                           |
| X<br>A    | JP 2009-208969 A (Tohoku University),<br>17 September 2009 (17.09.2009),<br>claims; paragraphs [0012], [0028]; examples<br>(Family: none)                                              | 10-15<br>1-9                           |
| A         | JP 62-128102 A (Toda Kogyo Corp.),<br>10 June 1987 (10.06.1987),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                                                 | 1-15                                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G49/00(2006.01)i, C01B13/14(2006.01)i, G11B5/706(2006.01)i, G11B5/714(2006.01)i, G11B5/84(2006.01)i, H01F1/11(2006.01)i

## 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（I P C））

Int.Cl. C01G49/00, C01B13/14, G11B5/706, G11B5/714, G11B5/84, H01F1/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 年 |

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

Science Direct  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                          |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| X<br>A          | JP 62-59531 A（宇部興産株式会社）1987.03.16, 特許請求の範囲、<br>3 頁右上欄下から 5 行－3 頁左下欄 2 行、実施例（ファミリーなし）                                     | 1-3, 5, 6, 8-12<br>, 14, 15<br>4, 7, 13 |
| X<br>A          | JP 61-219721 A（セントラル硝子株式会社）1986.09.30, 特許請求<br>の範囲、2 頁左下欄下から 2 行－2 頁右下欄下から 3 行、3 頁左上<br>欄 9 行－3 頁左上欄下から 2 行、実施例（ファミリーなし） | 1-3, 5, 6, 8-12<br>, 14, 15<br>4, 7, 13 |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」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  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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）

延平 修一

4 G

4 0 3 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

## C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                          |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| X<br>A          | JP 61-40823 A (同和鉱業株式会社) 1986. 02. 27, 特許請求の範囲、<br>表 1、実施例 & US 4789494 A                                                                  | 1-3, 5, 6, 8-12<br>, 14, 15<br>4, 7, 13 |
| X<br>A          | JP 2007-269601 A (三菱化学株式会社) 2007. 10. 18, 特許請求の範<br>囲、【 0 0 1 8 】 - 【 0 0 2 8 】、【 0 0 4 8 】 - 【 0 0 5 6 】、【 0 0 5<br>9 】、実施例、図 2 (ファミリーなし) | 10-15<br>1-9                            |
| X<br>A          | JP 2009-208969 A (国立大学法人東北大学) 2009. 09. 17, 特許請求<br>の範囲、【 0 0 1 2 】、【 0 0 2 8 】、実施例 (ファミリーなし)                                              | 10-15<br>1-9                            |
| A               | JP 62-128102 A (戸田工業株式会社) 1987. 06. 10, 特許請求の範囲、<br>実施例 (ファミリーなし)                                                                          | 1-15                                    |