

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-293760

(P2005-293760A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G 1 1 B 5/738

F I

G 1 1 B 5/738

テーマコード (参考)

5 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-109618 (P2004-109618)	(71) 出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(22) 出願日	平成16年4月2日(2004.4.2)	(74) 代理人	100076130 弁理士 和田 憲治
		(74) 代理人	100129470 弁理士 小松 高
		(72) 発明者	紺野 慎一 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72) 発明者	井上 健一 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重層磁気記録媒体の下層用粉末およびそれを用いた磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 重層磁気記録媒体の非磁性層等に使用される粉末（下層用粉末）として、磁気記録媒体の保存安定性と媒体の表面平滑性の両立を図ることができる粉末を得る。

【解決手段】 針状もしくはそれに近い形状を有する非磁性酸化鉄粒子からなる粉末であって、該粒子の表面にZnが存在していること、或いはZnおよびPが存在している重層磁気記録媒体の下層用粉末である。ZnはFeに対して0.1～25重量%含有する。

【選択図】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

針状もしくはそれに近い形状を有する非磁性酸化鉄粒子からなる粉末であって、該粒子の表面に Zn が存在していることを特徴とする重層磁気記録媒体の下層用粉末。

## 【請求項 2】

針状もしくはそれに近い形状を有する非磁性酸化鉄粒子からなる粉末であって、該粒子の表面に Zn および P が存在していることを特徴とする重層磁気記録媒体の下層用粉末。

## 【請求項 3】

粒子の表面に Y を含む希土類元素がさらに存在している請求項 1 または 2 に記載の下層用粉末。

10

## 【請求項 4】

粉体 pH が 9 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の下層用粉末。

## 【請求項 5】

Zn を Fe に対して 0.1 ~ 2.5 重量%含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の下層用粉末。

## 【請求項 6】

P を 0.1 ~ 5 重量%含有し且つ水可溶性 P 量が 100 ppm 以下である請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の下層用粉末。

## 【請求項 7】

平均長軸長：20 ~ 200 nm，  
BET 法により算出される比表面積：30 ~ 150 m<sup>2</sup>/g，  
可溶性の硫酸根濃度：SO<sub>4</sub>換算で 100 ppm 以下，  
水溶性ナトリウム濃度：100 ppm 以下  
である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の下層用粉末。

20

## 【請求項 8】

Al を 0.1 ~ 50 wt% 含有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の下層用粉末。

## 【請求項 9】

Si を 0.1 ~ 50 wt% 含有する請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の下層用粉末。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の粉末を含有している磁気記録媒体。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、重層磁気記録媒体の非磁性層等に使用される粉末に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

磁性粉末を樹脂中に分散させた磁性層（上層）とベースフィルムとの間に、非磁性粉末を樹脂中に分散させた非磁性層（下層）を設ける重層構造の塗布型磁気記録媒体は、日常生活に密接に関わりを持つようになっている。最も身近に使用されるものとしては家庭用ビデオテープ等が挙げられるが、昨今の用途として広く使用されているのは、データストレージ用のものである。昨今の情報量の増大はめざましく、該記録媒体内に少しでも多くの情報量を限られた領域内で記録するための試みが絶えず行われ、現在に至っている。

40

## 【0003】

記録媒体中にできるだけ多くの情報量を書き込むためには、テープの巻き数を増やすことや媒体の高密度化を図ることなどが考えられるが、前者のためには、テープ厚みをできるだけ薄くすること、後者のためには、記録する領域をできるだけ狭く小さくすることが必要である。

## 【0004】

記録媒体の高密度化のためには、再生出力やノイズ特性の両面から検討することが必要である（例えば電子材料 35 巻 3 号 p.136）。具体的には、再生出力の改善には磁化量の

50

向上や記録減磁損失の低減，スペース損失の低減が必要であり，ノイズ特性の改善には磁化反転体積の低減が必要であり，そのために磁性体の体積を小さくしたり，粒子の均質化が必要である。

【0005】

このようなことから，磁性体粒子の微粒子化がますます進むようになってきた。重層塗布型磁気記録媒体の上層に使用されるこうした磁性粉の微粒子化は，記録容量の面では極めて好ましい反面，それらが構成する層厚も減少する。そのため，上層磁性層の下部に位置する非磁性層（下層）の表面における荒れがそのまま表層である磁性層にまで影響を及ぼすことが知られており，非磁性層における表面粗さについても昨今では細心の注意を払って製造されるようになってきている。

10

【0006】

また，媒体の保存安定性は媒体の信頼性ひいては記録保持の安定性にも重大な影響を及ぼすことから，媒体設計上の重要な特性として考慮されている。なかでも媒体を構成する重要な構成物である，上層の磁性粉末および下層の非磁性粉末に対する保存安定性については高度なものが要求されるようになってきている。

【0007】

なかでも下層の非磁性粉末（下層粉末という）に関しては，テープにおける相対的な量が増加するため，保存安定性についても重要視されており，これを高めるべく様々な観点から検討が続けられている。たとえば，下層の保存安定性の改善と言う観点では，該下層内に防錆剤を添加する方法（例えば特許文献1）や，ベンゾヒドロキサム酸と鉄が形成する錯体の生成量を規定することによって保存安定性を改善する試み（特許文献2および特許文献3）などがなされている。また，特許文献4などには溶出NaやCa成分を少なくすることが開示されている。

20

【0008】

しかし，本願発明者らが検討したところ，水溶性NaやCa等の制御だけでは保存安定性を得るにはいまだ不十分であり，さらに保存安定性を改善することが必要であった。また，表面処理法としてAlやSiにて被覆を行った場合でも，焼結の防止効果は十分でなく，焼結の抑制が困難であり，ひいては優れた表面平滑性を得ることは難しいものであった。

【特許文献1】特開2002-367151号公報

30

【特許文献2】特開平9-231546号公報，

【特許文献3】特開2001-160221号公報

【特許文献4】特開平11-195221号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述のとおり，現在までのところ焼結防止がなされたうえ，保存安定性が十分に良好な下層粉末は得られていないのが実状であり，このため，これを用いた重層塗布型磁気記録媒体においても保存安定性と表面平滑性の両立は完全には行えていない。したがって本発明はこの問題を解決し，該磁気記録媒体の保存安定性と媒体の表面平滑性の両立を図ることを課題としたものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは，前記の課題解決のための一つ的手段として非磁性酸化鉄粉末を得るための焼成温度に着目し，焼成温度を高くすれば粒子の表面性に何らかの好影響を及ぼすと考え，焼成温度を上昇させることを検討してきた。しかし，従来の焼結防止剤を用いる限りでは良好な成果が得られなかった。ところが，ZnまたはZnとPを適正な量で含有させると焼結防止がなされたうえ保存安定性が良好で比表面積（BET値）も適度な値を示す粉末が得られることが判明し，媒体に用いたときに表面平滑性と保存安定性の両立が達成できることがわかった。

50

## 【0011】

すなわち、本発明によれば 針状もしくはそれに近い形状を有する非磁性酸化鉄粒子からなる粉末であって、該粒子の表面にZnまたはZnとPが存在していることを特徴とする重層磁気記録媒体の下層用粉末を提供する。より具体的には、この非磁性酸化鉄粒子はその表面近傍にZnまたはZnとPが存在しており、粉体中のZn含有量がFeに対して0.1~25wt%であり、さらにPをFeに対して0.1~5wt%含有し、その時の水溶性Pが100ppm以下であるのがよい。Zn、Pに加えて、Yを含む希土類元素が粒子の表面近傍に存在していることも好ましい。

## 【0012】

さらに詳しくは、この粉末は、粉体pH：9以下、平均長軸長：20~200nm、BET法により算出される比表面積：30~150m<sup>2</sup>/g、水溶性の硫酸根濃度：SO<sub>4</sub>換算で100ppm以下、そして水溶性ナトリウム濃度：100ppm以下であるのが望ましく、さらにAlまたはSiをそれぞれ0.1~50wt%含有することができる。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明に従う非磁性酸化鉄粉末は、重層磁気記録媒体用の下層用粉末に使用された場合に媒体特性とりわけ表面平滑性と保存安定性に優れた磁気記録媒体を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

本発明は、重層構造の塗布型磁気記録媒体の非磁性層を形成させるのに適した針状もしくはそれに近い非磁性酸化鉄粒子からなる下層用粉末に係るものであり、その特徴とするところは、平均長軸長が20~200nm、BET法による比表面積が30~150m<sup>2</sup>/gであって、粒子の表面にZnをFeに対して0.1~25重量%含有する点、さらにはPを0.1~5重量%含有したうえ、水溶性P量が(可溶性リン酸塩がP換算で)100ppm以下、水溶性ナトリウム塩含有量がNa換算で100ppm以下、水溶性硫酸塩がSO<sub>4</sub>換算で100ppm以下、粉体pH値が9未満である点、さらにはYを含む希土類元素、Si、Alを適量含有する点にある。

## 【0015】

この下層用酸化鉄粉末は、湿式反応で生成させた針状のオキシ水酸化鉄に対し、亜鉛化合物およびリン化合物を用いて湿式で表面処理し、洗浄、水洗のあと乾燥し、これを高温焼成することで得ることができる。そのさい、媒体特性の向上のためにSiおよび/またはAlを含有させることもできる。

## 【0016】

湿式反応で生成させた針状のオキシ水酸化鉄を高温で焼成してヘマタイトを得る場合には、一般に粒子間の焼結が発生したり粒子自体の針状性の低下が生じる。本発明者らはこうした粒子間焼結の問題はリン化合物をオキシ水酸化鉄に被着することにより解決できることを見出し、針状性に優れた-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得ることができた。しかしながら、その状態で得られた-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を常法に従って重層テープ化して諸特性を検討したところ、各種の水溶性成分が増加し、保存安定性等の面で問題が生ずることがわかった。とくに成分中に含まれるリンが最も悪影響を及ぼしていることも判明した。

## 【0017】

すなわち、オキシ水酸化鉄の段階でリンを表面に被着してからヘマタイトに焼成すると焼成段階での粒子間焼結を抑制でき得るし、さらに重層記録媒体作成時に、磁性層表面の平滑性が得られ、その粒子そのものについては寸法安定性に優れた針状ヘマタイト粒子を得ることが可能である。しかし、下層用の針状酸化鉄粉末にリン化合物が含有されることで、酸化鉄粉末から鉄の溶出が生起することがある。その鉄の溶出の機構については明らかではないが、リンの存在により鉄化合物の一部がリンとの新たな化合物を形成して鉄の溶解を増すものと推測される。また、塗膜中に溶離した鉄とリンの化合物と、上層の強磁性金属合金粒子との反応も引き起こされる。このようなことから、溶出した鉄は塗膜中における脂肪酸と化学反応して塗膜中に脂肪酸鉄が蓄積し、テープの信頼性および保存安定

10

20

30

40

50

性を低下させる可能性がある。

【0018】

本発明によれば、このようなリンによる悪影響は適量の亜鉛の含有によって回避できることが明らかとなった。すなわち、 $-Fe_2O_3$  表面に適量の亜鉛が存在すると、リンと共存していても溶出成分を低減でき、保存安定性などに優れた磁気記録媒体が得られることが判明した。その理由については明らかではないが、亜鉛とリンが粒子表面に共存することにより、リンと鉄との反応が低減されまたリンによる表面平滑効果との相乗によって下層を形成する樹脂への分散性が向上し、テープの表面平滑性が良好なものとなり、かつ表面に適量のリン化合物が存在することで酸化鉄粒子の表面特性がさらに良好なものとなり、樹脂との接着性も向上し塗膜の強度が増すと考えられる。その結果、本発明に従う粉末を下層の構成物質として含有する重層磁気記録媒体では優れた電磁変換特性を具備できるようになる。

10

【0019】

亜鉛の添加形態としては特に制限を受けないが、オキシ水酸化鉄のスラリーに対して亜鉛化合物の水溶液を添加してオキシ水酸化鉄表面に該化合物を被着させる方法が最も簡便である。

【0020】

リン被着のタイミングとしては、オキシ水酸化鉄をヘマタイトに焼成する前の段階で行うと、リン被着による粒子間焼結の防止効果が享受できる点で有利であるが、焼成後のヘマタイトに対し同様のリン付着処理を施すと、テープ化した際に磁性層表面の平滑性並びに電磁変換特性の向上が得られるので、どちらの段階でリンを付与しても、特徴ある結果が得られる。リン付与は、リン化合物の溶液たとえばホスホン酸ナトリウムやホスフィン酸ナトリウムといったリン酸塩の水溶液や薄めたオルトリン酸溶液などを用いて行うことができる。

20

【0021】

このように亜鉛およびリンを湿式方式で粒子表面に被着させたあとは、スラリーを固液分離し、洗浄、乾燥、粉碎を必要に応じて行うが、洗浄は粉碎に関しては、洗浄と粉碎を同時に行う湿式粉碎でもよい。粉碎を伴わない洗浄装置として、フィルター・プレスなどを用いることもできる。粉碎を伴った洗浄を行うには超音波洗浄機、ボールミル、チューブミル、振動ボールミル、ロッドミル、乳化分散機、サンドグラインダー、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル、スーパーミルなどが使用できる。

30

【0022】

下層用粉末に水溶性ナトリウム塩や水溶性硫酸塩が含まれているとテープ中の磁性金属粉末を腐食させるので、テープの信頼性、保存安定性に対して好ましくない影響を与えることが知られている。しかし、本発明に従ってZnを含有すると、その亜鉛リッチ層が内部からの溶出成分をせき止め、下層用粉末に本来含有されている水溶性ナトリウム塩、水溶性硫酸塩を内部に閉じこめる作用を供し、これら水溶性成分についても低減されるのでテープ自体の信頼性、保存安定性向上が図られることがわかった。なお、亜鉛リッチ層およびPリッチ層の定性および定量はESCAやAESを用いて行うことができる。

【0023】

本発明に従う下層用粉末は、平均長軸長(TEM写真の視野内において無作為に選んだ100個の独立した粒子について測定した長軸長の平均値)が20~200nm、好ましくは30~160nm、さらに好ましくは50~120nmである。非磁性層の表面平滑性を得るためには、非磁性粒子がビヒクル中で均一に分散すること(分散性の優れた粒子を選定すること)が必要であるが、平均長軸長が20nmよりも小さい場合ではビヒクル中の分散が悪化するので好ましくない。他方、200nmよりも大きな粒子の場合には磁性層表面の表面平滑性が悪化してしまうので好ましくない。

40

【0024】

針状の度合いを示す軸比(またはアスペクト比)については2~10のものがよく、好ましくは3~8、さらに好ましくは4~8である。軸比が2よりも小さい場合では、樹脂

50

中にヘマタイト粒子を分散させて塗膜化した際の塗膜強度が弱くなるので好ましくない。一方、軸比が10よりも大きい場合では、樹脂中の分散が不良となって、表面平滑性に劣った非磁性層となるので好ましくない。本発明に従う非磁性針状酸化鉄粒子を非磁性層に用いると表面平滑性と塗膜強度がともに優れる一つの理由は、その塗料の塗布時にベースフィルムの面内方向に粒子が規則的に配列することで非磁性層表面の平滑性が確保され、さらに粒子同士が絡まり合った状態となることでテープの被膜強度が得られるからであると考えられる。

#### 【0025】

本発明に従う下層用粉末の比表面積はBET法で $30 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $35 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $35 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも高いと微粒子が多くなり過ぎて塗料中での分散不良につながるため好ましくない。他方 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ より低いものでは粒子のサイズが大きかったり、粒子が凝集や焼結を生じている可能性がある。凝集や焼結をした粒子が存在する場合、表面平滑性が確保できないので好ましくない。したがって、非磁性層表面の平滑性を確保し、テープ化した際に走行耐久性や走行性に優れた磁気記録媒体を得るにはBET法での比表面積が前記の範囲であることが必要である。

10

#### 【0026】

本発明に従う下層用粉末の粉体pHは $3 \sim 9$ 、好ましくは $4 \sim 8$ 、より好ましくは $4 \sim 7$ の範囲にある。粉体pHが3未満の場合、上層の磁性粉末との反応により局部電池を形成して腐食が進行するおそれがあり、テープの保存安定性、信頼性に悪影響を及ぼすことが懸念される。そのため、下層用粉末の粉体pHは3以上、好ましくは4以上でなければならぬ。他方、テープ表面-ヘッド間の干渉を少なくし、テープの経時変化つまりテープの耐久性を向上させることを主たる目的として、下層用粉末には潤滑剤と呼ばれる脂肪酸類を添加するのが通常であるが、この脂肪酸は多くの場合酸性を示すので、粒子の粉体pHが高い場合には、塗料を仲立ちにして脂肪酸とCaイオンやNaイオンとの反応が進行し、潤滑剤の持つ潤滑作用が発揮できなくなる。加えて、pHが高くなると塗布用の非磁性塗料を作成するさいに、塗料に十分な剪断応力がかからなくなり、凝集をとりきれず、表面性が悪化することがある。そのため、本発明に従う下層用粉末の粉体pHは9より小、好ましくは8よりも、更には7よりも小であるのが望ましい。

20

#### 【0027】

当該下層用粉末はアルミニウムを $0.01 \sim 50$ 重量%含有することができる。アルミニウムの添加方法は特に制限されないが、湿式法によるオキシ水酸化鉄の生成反応中に添加してオキシ水酸化鉄粒子の中にアルミを含ませる方法や反応終了後に添加してオキシ水酸化鉄の表面にアルミニウムを被着させる方法のいずれをとってもかまわないし、その両方の方法を採用してもよい。Alを含有するオキシ水酸化鉄を焼成してAl含有のヘマタイトとすると、特開平4-232959号公報他にも開示があるようにバインダーとのなじみが良好となって、分散性が向上し、結果として非磁性層がより平滑になる。また特開平2-38504号公報他にもあるように、加熱による粒子間焼結を抑制する効果もある。粒子間焼結が少なくなることで、テープ化時に良好な表面性、すなわち表面平滑性が得られる。しかしAl量が $0.01$ 重量%未満ではその前記のような効果を楽しむことができない。他方 $50$ 重量%より多量のAlでは樹脂との相溶性が低下して分散が困難となるため、樹脂中で凝集が発生してテープ表面性が低下する。したがってそのAl含有量は $0.01 \sim 50$ 重量%、好ましくは $0.02 \sim 30$ 重量%、さらに好ましくは $0.05 \sim 15$ 重量%とする。

30

40

#### 【0028】

また当該下層用粉末はSiを $0.01 \sim 50$ 重量%含有することができる。Siはたとえば特開平6-302413号公報にあるようにオキシ水酸化鉄からヘマタイトへの加熱焼成時に形状保持効果を得ることができる元素である。粒子間焼結が少なくなることで、テープ化時に良好な粗度特性を得ることができるが、 $0.01$ 重量%未満ではその添加効果が享受できない。 $50$ 重量%より多くのSiを含有すると、樹脂との相溶性が低下して分散が困難となる。したがってそのSi含有量は $0.01 \sim 50$ 重量%、好ましくは $0.02 \sim 3$

50

0重量%、さらに好ましくは0.05~10重量%とする。

【0029】

また当該下層用粉末はYを含む希土類元素(Rという)の1種または2種以上をR/Feの原子比百分率(at.%)で0.1~10at.%含有することができる。Rは前述のAlやSiの場合と同様に加熱焼成時の形状保持効果や樹脂への分散性向上効果を奏するが、Rの含有量がR/Feの原子比百分率(at.%)で0.1at.%未満ではその効果が享受できず、10at.%を超えるとテープ特性が低下する可能性を有するため適当でない。

【0030】

本発明に従う針状の酸化鉄粉末は前記に加えて、さらに次の特性を有するものが好ましい。

10

【0031】

・ステアリン酸吸着量：ステアリン酸吸着量が少なければ少ないほど、下層用粉末が塗料中に分散された際に、潤滑剤である脂肪酸の吸着量が少なくなることに対応する。したがってステアリン酸吸着量が少ないほど、潤滑効果に悪影響を及ぼし難くなる。このため、ステアリン酸吸着量は0.1~3.0g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.1~2.0g/m<sup>2</sup>、より好ましくは0.1~1.5g/m<sup>2</sup>であるのがよい。

【0032】

・樹脂吸着量(UR)：ポリウレタン樹脂吸着量(UR)が多いほど、樹脂との接着性が良くなり塗膜強度も向上する。好ましい樹脂吸着量(UR)は0.1~4.0mg/m<sup>2</sup>、好ましくは0.5~3.0mg/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは1.0~3.0mg/m<sup>2</sup>である。

20

・樹脂吸着量(MR)：塩化ビニル樹脂吸着量(MR)についても、前記のURと同様の理由から塗膜強度の向上のために多いことが望ましい。具体的には、0.1~4.0mg/m<sup>2</sup>、好ましくは1.0~4.0mg/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは2.0~4.0mg/m<sup>2</sup>である。

【0033】

本発明に従う下層用粉末を用いた重層塗布型記録媒体(テープ)は、次のような特性を有することができる。

塗布型重層記録媒体の製造において、ベースフィルム上に磁性層と非磁性層を一度に塗布した後、カレンダー処理を行って表面を平滑化する処理を行うのが通常であるが、この平滑化処理後の表面の平滑性を表す表面粗度としては、200以下、好ましくは150

30

以下である。またカレンダー処理前後の厚さの変化率は50%以上であることが望まれる。カレンダー前後の厚みの変化率は大きければ大きいほど、下層の成型性が良く、テープ表面の平滑性の向上につながるため、下層のカレンダー変化率は大きければ大きいほどよい。

【0034】

テープの走行耐久性を定量的に表すための鋼球摺動(測定法は後記の実施例参照)は600 pass以上、好ましくは900 pass以上、より好ましくは1500 pass以上の値を示すものが望ましい。テープの走行耐久性は塗膜の強度に加えて塗膜中の潤滑剤の影響も受ける。鋼球摺動時の傷幅(測定法は後記の実施例参照)もできるだけ狭い幅のものが望ましく、テープ化したときに満たしておくべきの傷幅としては190μm以下、好ましくは170μm以下、さらに好ましくは150μm以下である。

40

【0035】

重層構造の磁気記録媒体において、本発明に従う針状もしくはそれに近い酸化鉄粉末を使用して下層を形成させる場合に、上層を形成する磁性粉末、塗料組成物、ベースフィルムの例示としては次のものがあげられる。

【0036】

磁性層を構成する磁性粉末としては、Co：5~50at.%、Al：0.1~50at.%、Yを含む希土類元素：0.1~30at.%、周期律表1a族元素(Li, Na, K等)：0.05重量%以下、周期律表2a族元素(Mg, Ca, Sr, Ba等)：0.1重量%以下を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる強磁性粉末であって、平均長軸長：

50

10 ~ 200 nm, 比表面積: BET法による測定で30 ~ 150 m<sup>2</sup>/g, X線結晶粒径(Dx): 50 ~ 200 の針状の強磁性粉末であり, 且つ保磁力(Hc): 1000 ~ 3000 Oe, 飽和磁化量(s): 10 ~ 200 emu/g を示す磁性粉末が例示できる。

【0037】

上層および下層を支持する非磁性支持体のベースフィルム材料としては, ポリエチレンフタレート, ポリエチレン2-6-ナフタレート等のポリエステル類, ポリプロピレンなどのポリオレフィン類, セルローストリアセテート, セルロースダイアセテートなどのセルロース誘導体, ポリアミド, ポリカーボネートなどのプラスチック類が使用できる。

【0038】

上層の磁性層を形成する磁性塗料としては, 例えば金属磁性粉末(長軸長 = 45 nm, BET値 = 77 m<sup>2</sup>/g, Dx = 125 オングストローム, Hc = 2200 Oe, s = 115 emu/g) 100重量部, カーボンブラック5重量部, アルミナ3重量部, 塩化ビニル樹脂(MR110) 15重量部, ポリウレタン樹脂(UR8200) 15重量部, ステアリン酸1重量部, アセチルアセトン1重量部, メチルエチルケトン190重量部, シクロヘキサノン80重量部, トルエン110重量部からなる組成の磁性塗料を例示することができる。

10

【0039】

下層の非磁性層を形成する非磁性塗料としては, 例えば針状 - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末85重量部, カーボンブラック20重量部, アルミナ3重量部, 塩化ビニル樹脂(MR110)15重量部, ポリウレタン樹脂(UR8200)15重量部, メチルエチルケトン 190重量部, シクロヘキサノン80重量部, トルエン 110重量部からなる組成の非磁性塗料を例示することができる。

20

【0040】

上層, 下層のいずれの塗料の作成時においては, 各成分を調合した後, ニーダー及びサンドグラインダーを用いて混練・分散させることで磁性もしくは非磁性の塗料を作成し, これらの非磁性支持体への塗布は, 下層の湿潤なうちに可及的速やかに上層磁性を塗布する, いわゆるウエット・オン・ウエット方式で行っても, 乾燥後の下層の上に上層の磁性層を塗布するウエット・オン・ドライ方式でもよい。なお, 各塗料の調整時には, 必要に応じて結合剤, 潤滑剤, 研磨剤, 帯電防止剤等成分を溶媒中に混練することができ, 塗膜形成時には磁場配向して磁性層を配向させた後に乾燥, カレンダー処理を行って表面を平滑なものとするすることができる。

【実施例】

30

【0041】

以下に本発明の代表的な実施例を挙げるが, その前に, 各実施例における特性値の測定について説明する。

【0042】

・平均長軸長, 平均短軸長及び軸比: いずれも174000倍の透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社製100CX)写真から無作為に抽出した100個の粒子について測定した値の平均を採った。ただし, 粒子の重なりにより粒子の境界がはっきりしないものは測定せず, 分散よく個別の粒子が判別可能なものを選択して実施した。

・比表面積: 湯浅イオニクス株式会社製の4ソープUSを用いたBET法により算出した。

40

・粉体pH: JIS-K 5101の煮沸法に準拠した方法で測定した。

・ステアリン酸吸着量: 試料粉末をステアリン酸2%溶液(溶媒はMEK)に分散させた後, 遠心分離機により試料粉末を沈降させ, 上澄み液の濃度を求めることにより比表面積当たりの吸着量として算出した。

・樹脂吸着量(MR): 塩化ビニル系樹脂(MR-110)の1%の溶液(溶媒はMEK+トルエン)に試料粉末を分散させ, 遠心分離を行って試料粉末を沈降させ, 上澄み液における樹脂の濃度を求めだすことによって, 比表面積当たりの吸着量として算出した。

・樹脂吸着量(UR): ポリウレタン樹脂(UR-8200)の2%溶液(溶媒はMEK, トルエンおよびMIBK)に試料粉末を分散させ, 遠心分離を行って試料粉末を沈降させ, 上澄み液における樹脂の濃度を求めだすことによって, 比表面積当たりの吸着量とし

50

て算出した。

【0043】

・溶出成分の測定：50 mLの遠沈管に超純水を50 mL分取し、その中に試料を3 g入れて10分間振とうした後、20分間遠心分離を行い、上澄みと沈殿物を分離した。得られた上澄みを分取後、Na成分は原子吸光分析法、その他の成分についてはICP発光分析法により溶出成分の測定を行った。なおNaについては高濃度のため、上澄み10 mLを超純水にて5倍に希釈した液を用い測定を実施した。

【0044】

塗膜粘度およびテープの評価については、得られた針状 - 酸化鉄粉末を下記の条件の下で塗料化し、下記の条件でテープ化したものを下層テープとして評価した。

・塗料化およびテープ化条件：針状 -  $Fe_2O_3$  粉末：100重量部、塩化ビニル系樹脂(MR110)：10重量部、ポリウレタン樹脂(UR8200)：10重量部、メチルエチルケトン：165重量部、シクロヘキサノン：65重量部、トルエン：165重量部、ステアリン酸：1重量部、アセチルアセトン：1重量部の各材料を配合し、これを遠心ボールミルで1時間分散させて塗料を得る。得られた塗料をポリエチレンフタレートからなるベースフィルム上にアプリケーションャーを用いて厚みが約3  $\mu m$ となるよう塗布して、非磁性の下層テープを得る。

・塗料粘度：株式会社東機産業製の粘度計(R110型)を用いて分散塗料の粘度を測定した。

【0045】

・表面平滑性(表面粗度)：株式会社小坂研究所製の3次元微細形状測定機(ET-30HK)を用いて、テープ表面のRa(粗度)を測定することにより評価した。

・表面平滑性(光沢度)：下層テープをグロスメーターで角度60度にてその光沢度の測定を行った。

・塗膜強度(鋼球摺動)：テープの塗布面が上になるようにガラス板に貼りつけ、水平な場所にガラス板を置き、テープの塗布面に直径5 mmのステンレス鋼球をのせ、鉛直方向に5 gの荷重がかかるようにする。この状態からガラス板を水平に定速2320 mm/minで、片道20 mmで300回の往復運動をさせる。この操作の後に、ステンレス鋼球によりテープ表面に残された傷を光学顕微鏡で観察し、傷幅(表では鋼球摺動 $\mu m$ と記した)を測定した。

【0046】

・走行耐久性(鋼球摺動)：前記の鋼球摺動において、塗膜が剥がれ落ちるまでの摺動回数を測定する。表中では pass 回数と記した。

・保存安定性：下層テープを60～90%の条件にて一週間放置した前後の表面粗度を測定した。前(元)の表面粗度と後(保存後)の表面粗度を記した。

【0047】

・電磁変換特性：記録ヘッドをドラムテスターに取り付け、デジタル信号を記録波長0.35  $\mu m$ で記録した。記録ヘッドとしてはMRヘッドを使用し、再生信号を測定し比較例3の出力値を0 dBとして、その相対値で示した。

・ヘッド汚れ：上記の鋼球摺動操作の後にステンレス鋼球に付着した汚れを目視にて、印 = ほとんど汚れなし、印 = 若干汚れはあるが、問題のないレベル、印 = 汚れが生じ、問題が生じるレベル、x 印 = 極めてひどい汚れが付着、の四段階で評価した。

【0048】

・表面状態評価：カレンダー処理を施した後のテープをFE-SEMにて100,000倍にて観察し、視野中における凹凸の状況を目視にて比較し、ヘッド走行性に問題がある程度の突起をもつものとして下記の三段階で評価した。印 = ほとんど突起なし(視野全体の1%未満)、印 = 若干突起を有する(視野全体の5%以下)、x 印 = それ以上の突起が確認されるもの。

【0049】

[実施例1]

10

20

30

40

50

平均長軸長 110 nm で、BET 法による比表面積が  $75.0 \text{ m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化鉄を純水 40 L 中にスラリー濃度 0.2 モル/L となるように分散させ、5 wt% に希釈した  $\text{NH}_3$  水を加えて pH 9.5 に調整し、液の温度を 45 に保ち攪拌を行いながら熟成させる。その後、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  を Y として 1.3 wt% となるように希硫酸に溶解した溶液を 45 条件下で 40 g 添加し、10 分間維持することで Y をオキシ水酸化鉄に被着させた。この後、同じく 45 条件下で Fe に対して Zn を 14.7 wt% 含有するように調整した硫酸亜鉛水溶液 200 mL を添加したのち、酸を添加して pH = 8.5 とした後で、亜鉛の被着を行った。この後濾過して水洗後、さらに P として 0.015 wt% となるよう純水にて調整したオルトリン酸 8 L をスラリーに常温で添加し、リンの被着を行った。水洗後、300 にて 6 時間乾燥することで、リン/亜鉛被着粒子粉末を得た。その後、貫通型焼成炉にて、大気雰囲気下 590 にて 20 分間加熱焼成し、リン/亜鉛被着ヘマタイトを得た。その後、前記の条件でテープ化を行なってテープ特性を評価した。粉体およびテープ特性の評価結果を表 1 および 2 に示した。

10

## 【0050】

## 〔実施例 2〕

平均長軸長 110 nm で、BET 法による比表面積が  $75.0 \text{ m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化鉄を純水 40 L 中にスラリー濃度 0.2 モル/L となるように分散させ、5 wt% に希釈した  $\text{NH}_3$  水を添加することによって pH 9.5 に調整し、液の温度を 45 に保ち攪拌を行いながら熟成させる。この後、45 条件下で Fe に対して Zn を 14.3 wt% 含有するように調整した硫酸亜鉛水溶液 200 mL を添加したのち、酸を添加して pH = 8.5 と

20

## 【0051】

## 〔実施例 3〕

平均長軸長 110 nm で、BET 法による比表面積が  $75.0 \text{ m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化鉄を純水 40 L 中にスラリー濃度 0.2 モル/L となるように分散させ、5 wt% に希釈した  $\text{NH}_3$  水を添加することによって pH 9.5 に調整し、液の温度を 45 に保ち攪拌を行いながら熟成させる。この後さらに、45 条件下で Fe に対して Zn を 13.5 wt% 含

30

## 【0052】

## 〔実施例 4〕

平均長軸長 110 nm で、BET 法による比表面積が  $75.0 \text{ m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化鉄を純水 40 L 中にスラリー濃度 0.2 モル/L となるように分散させ、液の温度を 45 に保ちながら、攪拌を行いながら熟成させる。ここで、0.5 mol/L の  $\text{NaOH}$  を添加して pH 10 とした後、三号水ガラス 5.2 g を添加し、Si を添加した。一たんここで酢酸を添加して中性～弱酸性としたあと 1 時間その温度で熟成した。その後、5% に希釈した  $\text{NH}_3$  水を添加して pH 9.5 に調整し、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  を Y として 1.7 wt% となるように希硫酸に溶解した溶液を 45 条件下で 40 g 添加し、10 分間維持することで Y をオキシ水酸化鉄に被着させた。この後、同じく 45 条件下で Fe に対して Zn を 12.9 wt% 含有するように調整した硫酸亜鉛水溶液 200 mL を添加したのち、酸を添加して pH = 8.5 とした後で、亜鉛の被着を行い、水洗して Si-Y/亜鉛被着粒子粉末を得た。その後、貫通型焼成炉にて、大気雰囲気下 590 にて 20 分間加熱焼成し、Si-Y/亜鉛被

40

50

着へマタイトを得た。その後、前記の条件でテープ化を行なってテープ特性を評価した。粉体およびテープ特性の評価結果を表1および2に示した。

【0053】

〔実施例5〕

平均長軸長110nmで、BET法による比表面積が75.0m<sup>2</sup>/gのオキシ水酸化鉄を純水40L中にスラリー濃度0.2mol/Lとなるように分散させ、5%に希釈したNH<sub>3</sub>水を添加してpH9.5に調整し、液の温度を45℃に保ち攪拌を行いながら熟成させる。その後、1.0mol/Lのアルミン酸ナトリウム500mLを2.5g/minの添加速度にて徐々に添加することでAlを添加した。ついで、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をYとして1.6wt%となるように希硫酸に溶解した溶液を45℃条件下で40g添加し、10分間維持することでYをオキシ水酸化鉄に被着させた。この後、同じく45℃条件下でFeに対してZnを14.2wt%含有するように調整した硫酸亜鉛水溶液200mLを添加したのち、酸を添加してpH=8.5とした後で、亜鉛の被着を行った。この後濾過して水洗後、300℃にて6時間乾燥することで、Al-Y/亜鉛被着粒子粉末を得た。その後、貫通型焼成炉にて、大気雰囲気下590℃にて20分間加熱焼成し、Al-Y/亜鉛被着へマタイトを得た。その後、前記の条件でテープ化を行なってテープ特性を評価した。粉体およびテープ特性の評価結果を表1および2に示した。

10

【0054】

〔実施例6〕

平均長軸長110nmで、BET法による比表面積が75.0m<sup>2</sup>/gのオキシ水酸化鉄を純水40L中にスラリー濃度0.2mol/Lとなるように分散させ、5%に希釈したNH<sub>3</sub>水を添加してpH9.5に調整し、液の温度を45℃に保ち攪拌を行いながら熟成させる。ついでY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をYとして2.0wt%となるように希硫酸に溶解した溶液を45℃条件下で40g添加し、10分間維持することでYをオキシ水酸化鉄に被着させた。さらに、同じく45℃条件下でZnとして11.8wt%含有するように調整した硫酸亜鉛水溶液200mLを添加したのち、酸を添加してpH=8.5として亜鉛の被着を行った。その後、濾過して水洗後、300℃にて6時間乾燥することで、Y/亜鉛被着粒子粉末を得た。これを貫通型焼成炉にて、大気雰囲気下590℃にて20分間加熱焼成し、Y/亜鉛被着へマタイトを得た。その後、前記のテープ化条件でテープ化を行ってテープ特性を評価した。粉体およびテープ特性の評価結果を表1および2に示した。

20

30

【0055】

〔実施例7〕

平均長軸長110nmで、BET法による比表面積が75.0m<sup>2</sup>/gのオキシ水酸化鉄を純水40L中にスラリー濃度0.2mol/Lとなるように分散させ、0.5mol/LのNaOH水溶液を用いてpH10に変化させ、液の温度を45℃に保ちながら、攪拌を行いながら熟成させる。その後、三号水ガラスを5.2gを添加し、Siを添加した。ついで、同じく45℃条件下でZnとして11.5wt%含有するように調整した硫酸亜鉛水溶液200mLを添加したのち、酸を添加してpH=8.5とした後で、亜鉛の被着を行った。濾過水洗後、300℃にて6時間乾燥することで、Si/亜鉛被着粒子粉末を得た。これを貫通型焼成炉にて、大気雰囲気下590℃にて20分間加熱焼成し、Si/亜鉛被着へマタイトを得た。その後、前記の条件でテープ化を行なってテープ特性を評価した。粉体およびテープ特性の評価結果を表1および2に示した。

40

【0056】

〔実施例8〕

平均長軸長110nmで、BET法による比表面積が75.0m<sup>2</sup>/gのオキシ水酸化鉄を純水40L中にスラリー濃度0.2mol/Lとなるように分散させ、5%に希釈したNH<sub>3</sub>水を添加してpH9.5に調整し、液の温度を45℃に保ち攪拌を行いながら熟成させる。ついでY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をYとして1.8wt%となるように希硫酸に溶解した溶液を45℃条件下で40g添加し、10分間維持することでYをオキシ水酸化鉄に被着させた。さらに、同じく45℃条件下でZnとして11.2wt%含有するように調整した硫酸亜鉛水溶液

50

200 mLを添加したのち、酸を添加してpH = 8.5として亜鉛の被着を行った。その後、濾過して水洗後、300 にて6時間乾燥することで、Y / 亜鉛被着粒子粉末を得た。これを貫通型焼成炉にて、大気雰囲気下590 にて20分間加熱焼成し、Y / 亜鉛被着ヘマタイトを得た。その後、前記のテープ化条件でテープ化を行ってテープ特性を評価した。粉体およびテープ特性の評価結果を表1および2に示した。

【0057】

〔比較例1〕

平均長軸長110 nmで、BET法による比表面積が75.0 m<sup>2</sup>/gのオキシ水酸化鉄を純水40 L中にスラリー濃度0.2 mol/Lとなるように分散させ、0.5 mol/LのNaOHを用いてpH 9.5に変化させ、液の温度を45 に保ちながら、攪拌を行いながら熟成させる。その後、濾過して水洗後、300 にて6時間乾燥することで、無被着・無添加の粒子粉末を得た。これを貫通型焼成炉にて、大気雰囲気下590 にて20分間加熱焼成してヘマタイトを得た。その後、前記のテープ化条件でテープ化を行ってテープ特性を評価した。粉体およびテープ特性の評価結果を表1および2に示した。

【0058】

〔比較例2〕

平均長軸長110 nmで、BET法による比表面積が75.0 m<sup>2</sup>/gのオキシ水酸化鉄を純水40 L中にスラリー濃度0.2 mol/Lとなるように分散させ、5%に希釈したNH<sub>3</sub>水を添加してpH 9.5に調整し、液の温度を45 に保ち攪拌を行いながら熟成させる。ついでY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をYとして1.9 wt%となるように希硫酸に溶解した溶液を45 条件下で40 g添加し、10分間維持することでYをオキシ水酸化鉄に被着させた。この後、濾過して水洗後、Pとして0.018 wt%となるよう純水にて調整したオルトリン酸8 Lスラリーに常温で添加し、リンの被着を行った。ついで濾過して水洗後、300 にて6時間乾燥することで、リン/Y被着粒子粉末を得た。これを貫通型焼成炉にて、大気雰囲気下590 にて20分間加熱焼成し、リン/Y被着ヘマタイトを得た。その後、前記のテープ化条件でテープ化を行ってテープ特性を評価した。粉体およびテープ特性の評価結果を表1および2に示した。

【0059】

【表1】

	粉体化学組成										
	Fe wt%	Zn/Fe wt%	Y wt%	Y/Fe at%	sNa ppm	Si wt%	Al wt%	P wt%	sP ppm	sSO <sub>4</sub> ppm	粉体pH (-)
実施例1	58.62	12.4	0.86	2.3	92	-	-	1.1	2	55	7.3
実施例2	59.23	13.4	-	-	23	-	-	-	-	72	8.2
実施例3	56.25	13.0	-	-	5	-	-	2.0	8	40	6.3
実施例4	55.34	12.7	0.73	2.1	74	0.68	-	-	-	53	8.5
実施例5	53.27	13.2	0.65	1.9	65	-	0.43	-	-	58	8.3
実施例6	62.89	11.7	0.94	2.4	3	-	-	-	-	47	10.3
実施例7	62.89	10.9	-	-	3	0.68	-	-	-	47	8.3
実施例8	63.56	10.3	0.92	2.3	28	-	-	-	-	39	10.1
比較例1	68.23	-	-	-	143	-	-	-	-	135	8.9
比較例2	64.43	-	0.95	2.3	4	-	-	1.5	20	56	7.2

【0060】

10

20

30

40

【表 2】

表2

	テープ特性												ヘッド汚丸			
	長軸長 nm	BET m <sup>2</sup> /g	SIA mg/g	SIA/BET mg/m <sup>2</sup>	下層単層評価		重層評価		出力		耐久性			摩擦係数 元(μ)	保存後SEM 保存後(μ)	表面状態
					粘度(mPa·s)	表面粗度(Å)	光沢度(%)	表面粗度(Å)	元(dB)	保存後(dB)	磨球磨動(μm)	Pass回数				
実施例1	85	39.8	74.3	1.87	90	70	238	55	0.3	-0.1	145	>1500	0.17	0.23	◎	
実施例2	73	56.4	68.5	1.21	100	85	225	60	0.6	0	165	>1500	0.23	0.33	○	
実施例3	82	73.3	101.1	1.38	80	45	210	30	0.4	-0.1	150	>1500	0.18	0.25	◎	
実施例4	83	45.7	56.4	1.23	95	80	220	65	0.5	-0.2	165	>1500	0.22	0.31	○	
実施例5	81	64.2	82.9	1.29	85	55	207	45	0.2	-0.4	160	>1500	0.2	0.29	○	
実施例6	84	92.5	53.0	0.57	160	135	154	100	-0.5	-1.6	160	>1500	0.14	0.69	△	
実施例7	74	50.3	64.3	1.28	120	105	176	80	-0.3	-1.3	145	>1500	0.23	0.48	△	
実施例8	82	82.3	68.9	0.84	135	115	169	85	-0.3	-2.3	155	>1500	0.19	0.45	△	
比較例1	78	24.3	42.7	1.76	220	356	145	275	-0.7	-4.3	210	823	0.32	0.87	x	
比較例2	75	74.0	99.0	1.34	120	90	187	65	0	-2.5	150	>1500	0.15	0.51	x	

10

20

30

40

50

表 1 と表 2 の結果から次のことがわかる。

- (1) 実施例 2 と比較例 1 との比較から，テープの耐久性および保存安定性の向上に亜鉛が寄与することがわかる。
- (2) 実施例 3 と実施例 2 とから，亜鉛と P を複合添加した実施例 3 では，亜鉛だけを添加した実施例 2 のものより，ヘッド汚れが低減できる。
- (3) 実施例 4 と実施例 7 とから，Y の添加によりテープの表面平滑性が改善されることがわかる。
- (4) 実施例 1 と比較例 2 の比較から，溶出 P 量の影響がテープの保存安定性およびヘッド汚れに及ぼす影響が明らかであり，前者の方が良好な結果が得られている。
- (5) 実施例 3 と比較例 1 の比較から，溶出 Na および溶出  $SO_4$  がテープの保存安定性およびヘッド汚れに及ぼす影響が明らかであり，前者の方が良好な結果が得られている。
- (6) 実施例 4 と実施例 6 の比較から Si の被着がテープの保存安定性およびヘッド汚れに及ぼす影響が明らかであり，前者の方が良好な結果が得られている。
- (7) 実施例 5 と実施例 6 の比較から Al の被着がテープの保存安定性およびヘッド汚れに及ぼす影響が明らかであり，前者の方が良好な結果が得られている。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 井上 賢  
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内
- (72)発明者 飯干 洋史  
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内
- (72)発明者 上山 俊彦  
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内
- Fターム(参考) 5D006 CA01 CA04