



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109087769 B

(45) 授权公告日 2021.06.18

(21) 申请号 201810611324.7

JP 2003059032 A,2003.02.28

(22) 申请日 2018.06.14

US 2013256584 A1,2013.10.03

(65) 同一申请的已公布的文献号

JP 2010100489 A,2010.05.06

申请公布号 CN 109087769 A

US 2012080638 A1,2012.04.05

(43) 申请公布日 2018.12.25

WO 2014208731 A1,2014.12.31

(30) 优先权数据

V.T.M.S. Barthem,et al.An approach to coercivity relating coercive field and activation volume.《Physica B》.2002,127-132.

2017-116499 2017.06.14 JP

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

Hyeon Soo Kim,et al.Magnetic Field Dependence of the Activation Volume for Sr-ferrite Particles.《Journal of the Korean Magnetism Society》.2016,第26卷(第6期),196-200.

地址 日本东京

(72) 发明人 直井宪次 白田雅史

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

代理人 周欣

J. Ding,et al.Magnetic properties of Ba- and Sr-hexaferrite prepared by mechanical alloying.《Journal of Magnetism and Magnetic Materials》.1996,385-389.

(51) Int.Cl.

H01F 1/11 (2006.01)

G11B 5/706 (2006.01)

审查员 雷志威

(56) 对比文件

WO 2014208731 A1,2014.12.31

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

磁记录用六方晶锶铁氧体粉末及磁记录介质

(57) 摘要

本发明提供一种磁记录用六方晶锶铁氧体粉末及磁记录介质。其课题在于兼顾六方晶锶铁氧体粉末的微粒化和抑制重复再生时的再生输出下降。上述磁记录用六方晶锶铁氧体粉末的激活体积在 $800\sim 1500\text{nm}^3$ 的范围内,相对于铁原子100原子%的稀土类原子含有率在0.5~5.0原子%的范围内,且具有稀土类原子的表层部偏在性。上述磁记录介质具有包含上述磁记录用六方晶锶铁氧体粉末及粘结剂的磁性层。

1. 一种磁记录用六方晶锆铁氧体粉末,其激活体积在 $800\sim 1500\text{nm}^3$ 的范围内,  
相对于铁原子100原子%的稀土类原子的块体含有率在 $0.5\sim 5.0$ 原子%的范围内,且  
稀土类原子的表层部含有率/块体含有率为1.5以上,  
各向异性常数 $K_u$ 为 $2.0\times 10^6\text{erg/cc}$ 以上。
2. 根据权利要求1所述的磁记录用六方晶锆铁氧体粉末,其中,  
所述稀土类原子为选自由钆原子、钐原子、铕原子及镱原子组成的组中的一种以上的  
稀土类原子。
3. 根据权利要求1或2所述的磁记录用六方晶锆铁氧体粉末,其中,  
所述激活体积在 $800\sim 1100\text{nm}^3$ 的范围内。
4. 根据权利要求1或2所述的磁记录用六方晶锆铁氧体粉末,其中,  
质量磁化 $\sigma_s$ 为 $45\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 以上。
5. 一种磁记录介质,其是在非磁性支撑体上具有包含强磁性粉末及粘结剂的磁性层的  
磁记录介质,其中,  
所述强磁性粉末为权利要求1至4中任一项所述的磁记录用六方晶锆铁氧体粉末。

## 磁记录用六方晶锆铁氧体粉末及磁记录介质

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种磁记录用六方晶锆铁氧体粉末及磁记录介质。

### 背景技术

[0002] 近年来,在磁记录领域中推进进一步的高密度记录化,随之要求减小强磁性粉末的粒子尺寸(以下,记载为“微粒化”。)(例如参考专利文献1的0004段)。

[0003] 专利文献1:日本特开2011-178654号公报

[0004] 磁记录介质作为用于重复再生所记录的信息的数据存储器用记录介质是有用的。作为磁记录介质中所包含的强磁性粉末,近年来广泛使用六方晶铁氧体粉末。例如,在专利文献1中,作为六方晶铁氧体粉末,公开有包含钡作为碱土类金属原子的六方晶铁氧体粉末,即六方晶钡铁氧体粉末(参考专利文献1的0028等)。另一方面,作为六方晶铁氧体粉末,还已知有包含锆原子作为碱土类金属原子的六方晶锆铁氧体粉末。一般而言,认为与六方晶钡铁氧体粉末相比,六方晶锆铁氧体粉末是在提高再生磁记录介质中所记录的信息时的再生输出方面有利的强磁性粉末。作为其原因,可以举出与六方晶钡铁氧体粉末相比,六方晶锆铁氧体粉末具有质量磁化 $\sigma_s$ 高的倾向。

[0005] 因此,本发明人等对认为在提高再生输出方面有利的六方晶锆铁氧体粉末的微粒化进行了研究。然而,研究的结果明确了在包含六方晶锆铁氧体粉末的磁记录介质中,伴随六方晶锆铁氧体粉末的微粒化,重复再生时的再生输出的下降变得显著。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于兼顾六方晶锆铁氧体粉末的微粒化和抑制重复再生时的再生输出下降。

[0007] 本发明的一种方式涉及一种磁记录用六方晶锆铁氧体粉末(以下,仅记为“六方晶锆铁氧体粉末”。),其激活体积在 $800\sim 1500\text{nm}^3$ 的范围内,相对于铁原子100原子%的稀土类原子含有率在 $0.5\sim 5.0$ 原子%的范围内,且具有稀土类原子的表层部偏在性。

[0008] 在本发明及本说明书中,“粉末”是指多个粒子的集合。例如,六方晶锆铁氧体粉末是指多个六方晶锆铁氧体粒子的集合。并且,多个粒子的集合并不限于构成集合的粒子直接接触的方式,还包含后述的粘结剂、添加剂等介于粒子彼此之间的形态。

[0009] “激活体积”为磁化反转的单位,是表示粒子的磁气大小的指标。本发明及本说明书中所记载的激活体积及后述的各向异性常数 $K_u$ 为使用振动试样型磁通计,以矫顽力 $H_c$ 测定部的磁场扫描速度3分钟和30分钟进行测定(测定温度: $23^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ ),并由以下的 $H_c$ 与激活体积 $V$ 之间的关系式求出的值。另外,关于各向异性常数 $K_u$ 的单位, $1\text{erg/cc}=1.0\times 10^{-1}\text{J/m}^3$ 。

[0010]  $H_c=2K_u/M_s\{1-[kT/K_uV]\ln(At/0.693)\}^{1/2}$

[0011] [上述式中, $K_u$ :各向异性常数(单位: $\text{J/m}^3$ )、 $M_s$ :饱和磁化(单位: $\text{kA/m}$ )、 $k$ :玻尔兹曼常数、 $T$ :绝对温度(单位: $\text{K}$ )、 $V$ :激活体积(单位: $\text{cm}^3$ )、 $A$ :自旋拉莫尔频率(单位: $\text{s}^{-1}$ )、 $t$ :磁

场反转时间(单位:s)]

[0012] 本发明及本说明书中的“稀土类原子”选自包括钪原子(Sc)、钇原子(Y)及镧系原子的组。镧系原子选自包括镧原子(La)、铈原子(Ce)、镨原子(Pr)、钕原子(Nd)、钐原子(Pm)、钐原子(Sm)、铕原子(Eu)、钆原子(Gd)、铽原子(Tb)、镝原子(Dy)、钬原子(Ho)、铒原子(Er)、铥原子(Tm)、镱原子(Yb)及镥原子(Lu)的组。

[0013] 本发明及本说明书中的“稀土类原子的表层部偏在性”是指相对于将六方晶锆铁氧体粉末利用酸进行局部溶解而得到的溶解液中的铁原子100原子%的稀土类原子含有率(以下,记载为“表层部含有率”。)与相对于将六方晶锆铁氧体粉末利用酸进行完全溶解而得到的溶解液中的铁原子100原子%的稀土类原子含有率(以下,记载为“块体(bulk)含有率”。)满足

[0014] 表层部含有率/块体含有率 $>1.0$ 的比率。

[0015] 上述六方晶锆铁氧体粉末的稀土类原子含有率与块体含有率的含义相同。相对于此,使用酸的局部溶解中溶解构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子的表层部,因此通过局部溶解而得到的溶解液中的稀土类原子含有率是指构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子在表层部中的稀土类原子含有率。表层部含有率满足“表层部含有率/块体含有率 $>1.0$ ”的比率是指构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子中,稀土类原子偏在于表层部(即,比内部存在更多)。本发明及本说明书中的表层部是指从构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子的表面朝向内部的一部分区域。

[0016] 关于作为粉末而存在的六方晶锆铁氧体粉末,从同一批次的粉末中采集局部溶解及完全溶解的试样粉末。另一方面,关于磁记录介质的磁性层中所包含的六方晶锆铁氧体粉末,将从磁性层取出的六方晶锆铁氧体粉末的一部分供于局部溶解,另一部分供于完全溶解。六方晶锆铁氧体粉末从磁性层的取出例如能够利用日本特开2015-91747号公报的0032段中所记载的方法来进行。

[0017] 上述局部溶解是指溶解结束时溶解至能够以肉眼确认残留于液体中的六方晶锆铁氧体粉末的程度。例如,通过局部溶解,针对构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子,能够溶解将粒子整体设为100质量%时10~20质量%的区域。另一方面,上述完全溶解是指溶解结束时溶解至无法以肉眼确认残留于液体中的六方晶锆铁氧体粉末的状态。

[0018] 上述局部溶解及表层部含有率的测定例如利用以下方法来进行。但是,下述试样粉末量等溶解条件为例示,能够任意采用可实现局部溶解及完全溶解的溶解条件。

[0019] 将放入有试样粉末12mg及1mol/L盐酸10ml的容器(例如烧杯)在设定温度70℃的加热板上保持1小时。用0.1 $\mu$ m的膜过滤器对所得到的溶解液进行过滤。如此得到的滤液通过电感耦合等离子体(ICP;InductivelyCoupledPlasma)分析装置进行元素分析。如此,能够求出相对于铁原子100原子%的稀土类原子的表层部含有率。当通过元素分析检测出多种稀土类原子时,将所有稀土类原子的合计含有率作为表层部含有率。这点在块体含有率的测定中也相同。

[0020] 另一方面,上述完全溶解及块体含有率的测定例如利用以下方法来进行。

[0021] 将放入有试样粉末12mg及4mol/L盐酸10ml的容器(例如烧杯)在设定温度80℃的加热板上保持3小时。然后,与上述局部溶解及表层部含有率的测定同样地进行,能够求出相对于铁原子100原子%的块体含有率。

[0022] 在一方式中,上述稀土类原子可以为选自钆原子、钷原子、铈原子及镨原子组成的组中的一种以上的稀土类原子。

[0023] 在一方式中,上述激活体积可以在 $800\sim 1100\text{nm}^3$ 的范围内。

[0024] 在一方式中,上述六方晶锆铁氧体粉末的各向异性常数 $K_u$ 可以为 $2.0\times 10^6\text{erg/cc}$ 以上。

[0025] 在一方式中,上述六方晶锆铁氧体粉末的质量磁化 $\sigma_s$ 可以为 $45\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 以上。

[0026] 本发明的另一方式涉及一种磁记录介质,其在非磁性支撑体上具有包含强磁性粉末及粘结剂的磁性层,其中,上述强磁性粉末为本发明的一方式所涉及的上述六方晶锆铁氧体粉末。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明的一方式,能够提供包含激活体积在 $800\sim 1500\text{nm}^3$ 的范围内的微粒化的六方晶锆铁氧体粉末作为磁性层的强磁性粉末,且重复再生时的再生输出下降少的磁记录介质及能够制作该磁记录介质的磁记录用六方晶锆铁氧体粉末。

## 具体实施方式

[0029] [磁记录用六方晶锆铁氧体粉末]

[0030] 本发明的一方式涉及一种磁记录用六方晶锆铁氧体粉末,其激活体积在 $800\sim 1500\text{nm}^3$ 的范围内,相对于铁原子100原子%的稀土类原子含有率在 $0.5\sim 5.0$ 原子%的范围内,且具有稀土类原子的表层部偏在性。

[0031] 上述六方晶锆铁氧体粉末为磁记录用强磁性粉末,例如能够用于形成涂布型磁记录介质的磁性层。

[0032] 以下,对上述六方晶锆铁氧体粉末进行进一步详细的说明。另外,以下记载中包含本发明人等的推测。本发明并不受该推测的任何限定。

[0033] <激活体积>

[0034] 上述六方晶锆铁氧体粉末的激活体积在 $800\sim 1500\text{nm}^3$ 的范围内。显出上述范围的激活体积的微粒化的上述六方晶锆铁氧体粉末适合制作发挥优异的电磁转换特性的磁记录介质。上述六方晶锆铁氧体粉末的激活体积为 $800\text{nm}^3$ 以上,例如也可以为 $850\text{nm}^3$ 以上。并且,从进一步提高电磁转换特性的观点而言,上述六方晶锆铁氧体粉末的激活体积优选为 $1400\text{nm}^3$ 以下,更优选为 $1300\text{nm}^3$ 以下,进一步优选为 $1200\text{nm}^3$ 以下,再进一步优选为 $1100\text{nm}^3$ 以下。

[0035] <稀土类原子的存在状态>

[0036] 上述六方晶锆铁氧体粉末以相对于铁原子100原子%为 $0.5\sim 5.0$ 原子%的含有率(块体含有率)包含稀土类原子。本发明人等认为以上述范围的块体含有率包含稀土类原子,且稀土类原子偏在于构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子的表层部,这有助于抑制重复再生时的再生输出下降。推测这是因为,通过上述六方晶锆铁氧体粉末以上述范围的块体含有率包含稀土类原子,且稀土类原子偏在于构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子的表层部,能够提高各向异性常数 $K_u$ 。各向异性常数 $K_u$ 的值越高,越能够抑制被称作所谓的热波动的现象的发生(换言之,提高热稳定性)。通过抑制热波动的发生,能够抑制重复再生时的再生输出下降。本发明人等推测稀土类原子偏在于六方晶锆铁氧体粉末的粒子表层部,这有助于

使表层部的晶格内的铁(Fe)位置的自旋稳定化,由此各向异性常数 $K_u$ 变高。

[0037] 另外,作为意想不到的现象,还判明了通过使用上述六方晶锆铁氧体粉末作为磁性层的强磁性粉末,能够抑制因与磁头的滑动而磁性层表面被磨削。即,判明了上述六方晶锆铁氧体粉末还能够有助于提高磁记录介质的行走耐久性。本发明人等推测这是因为,稀土类原子偏在于构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子的表面,这有助于提高粒子表面与磁性层中所包含的有机物质(例如,粘结剂和/或添加剂)的相互作用,其结果,磁性层的强度得到提高。

[0038] 从更进一步抑制重复再生时的再生输出下降的观点和/或进一步提高行走耐久性的观点而言,上述块体含有率优选在0.5~4.5原子%的范围内,更优选在1.0~4.5原子%的范围内,进一步优选在1.5~4.5原子%的范围内。

[0039] 上述块体含有率为将六方晶锆铁氧体粉末进行完全溶解而求出的含有率。另外,在本发明及本说明书中,只要没有特别记载,对于原子,含有率是指将六方晶锆铁氧体粉末进行完全溶解而求出的块体含有率。上述六方晶锆铁氧体粉末中,作为稀土类原子,可以仅包含一种稀土类原子,也可以包含两种以上的稀土类原子。包含两种以上的稀土类原子时的上述块体含有率是对两种以上的稀土类原子的合计求出的。这点对本发明及本说明书中的其他成分也相同。即,只要没有特别记载,某一成分可以仅使用一种,也可以使用两种以上。使用两种以上时的含量或含有率是指对两种以上的合计的含量或含有率。

[0040] 上述六方晶锆铁氧体粉末中所包含的稀土类原子只要是稀土类原子中的任意一种以上即可。从更进一步抑制重复再生时的再生输出下降的观点而言,作为优选的稀土类原子,能够举出钆原子、钐原子、铕原子及镱原子,更优选钆原子、钐原子及铕原子,进一步优选钆原子。

[0041] 上述六方晶锆铁氧体粉末以上述范围的块体含有率包含一种以上稀土类原子,且所包含的稀土类原子偏在于构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子的表层部。本发明人等认为这有助于在磁性层包含上述六方晶锆铁氧体粉末的磁记录介质中,抑制重复再生时的再生输出下降。关于这点的本发明人等的推测的详细内容如前面所记载。稀土类原子只要偏在于构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子的表层部即可,偏在程度并没有限定。例如,对于上述六方晶锆铁氧体粉末,在前面例示出的溶解条件下进行局部溶解而求出的稀土类原子的表层部含有率与在前面例示出的溶解条件下进行完全溶解而求出的稀土类原子的块体含有率的比率“表层部含有率/块体含有率”超过1.0,可以为1.5以上。并且,在前面例示出的溶解条件下进行局部溶解而求出的稀土类原子的表层部含有率与在前面例示出的溶解条件下进行完全溶解而求出的稀土类原子的块体含有率的比率“表层部含有率/块体含有率”例如可以为10.0以下、9.0以下、8.0以下、7.0以下、6.0以下、5.0以下或4.0以下。但是,如上所述,稀土类原子只要偏在于构成六方晶锆铁氧体粉末的粒子的表层部即可,上述“表层部含有率/块体含有率”并不限定于例示出的上限或下限。

[0042] <六方晶锆铁氧体粉末的构成原子>

[0043] 六方晶铁氧体的晶体结构中,作为构成原子,至少包含铁原子、二价金属原子及氧原子。二价金属原子是能够成为作为离子的二价阳离子的金属原子,能够举出锶原子、钡原子、钙原子等碱土类金属原子、铅原子等。但是,本发明及本说明书中所记载的二价金属原子中不包括稀土类原子。包含锶原子作为二价金属原子的六方晶铁氧体为锆铁氧体。在本

发明及本说明书中,六方晶锶铁氧体粉末是指该粉末中所包含的主要的二价金属原子为锶原子的粉末。主要的二价金属原子是指在六方晶锶铁氧体粉末中所包含的二价金属原子中,以原子%基准占据最多的二价金属原子。在上述六方晶锶铁氧体粉末中,锶原子含有率相对于铁原子100原子%,例如能够在2.0~15.0原子%的范围内。在一方式中,上述六方晶锶铁氧体粉末中,该粉末中所包含的二价金属原子可以仅为锶原子。并且,在另一方式中,上述六方晶锶铁氧体粉末中,除了锶原子以外,还能够包含一种以上的其他二价金属原子。例如,能够包含钡原子和/或钙原子。当包含锶原子以外的其他二价金属原子时,上述六方晶锶铁氧体粉末中的钡原子含有率及钙原子含有率例如相对于铁原子100原子%,能够分别在0.05~5.0原子%的范围内。

[0044] 作为六方晶铁氧体的晶体结构,已知有磁铅石型(也被称作“M型”)、W型、Y型及Z型。上述六方晶锶铁氧体粉末可以采用任何一种晶体结构。晶体结构能够通过X射线衍射分析来确认。上述六方晶锶铁氧体粉末可以为通过X射线衍射分析被检测出单一的晶体结构或两种以上的晶体结构的粉末。例如,在一方式中,上述六方晶锶铁氧体粉末可以为通过X射线衍射分析仅被检测M型的晶体结构的粉末。例如,M型的六方晶铁氧体以 $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 的组成式来表示。其中,A表示二价金属原子,在六方晶锶铁氧体粉末为M型的情况下,A仅为锶原子(Sr)或者包含多种二价金属原子作为A时,如上所述,以原子%基准,锶原子(Sr)占据最多。上述六方晶锶铁氧体粉末的二价金属原子含有率通常根据六方晶铁氧体的晶体结构的种类来确定,并没有特别限定。关于铁原子含有率及氧原子含有率也相同。上述六方晶锶铁氧体粉末至少包含铁原子、锶原子、氧原子及稀土类原子,可以包含这些原子以外的原子,也可以不包含。作为一例,上述六方晶锶铁氧体粉末可以包含铝原子(Al)。铝原子的含有率相对于铁原子100原子%,例如可以为0.5~10.0原子%。从更进一步抑制重复再生时的再生输出下降的观点而言,上述六方晶锶铁氧体粉末包含铁原子、锶原子、氧原子及稀土类原子,这些原子以外的原子的含有率相对于铁原子100原子%,优选为10.0原子%以下,更优选在0~5.0原子%的范围内,也可以为0原子%。即,在一方式中,上述六方晶锶铁氧体粉末可以不包含铁原子、锶原子、氧原子及稀土类原子以外的原子。以上述原子%表示的含有率可通过使用原子量换算将六方晶锶铁氧体粉末进行完全溶解而求出的各原子的含有率(单位:质量%)而求出。并且,在本发明及本说明书中,对于某一原子,“不包含”是指进行完全溶解并通过ICP分析装置测定的含有率为0质量%。ICP分析装置的检出限通常以质量基准为0.01ppm(partspermillion:百万分率)以下。上述“不包含”是以包含以小于ICP分析装置的检出限的量含有的情况的含义来使用。在一方式中,上述六方晶锶铁氧体粉末不包含铋原子(Bi)。

[0045] <各向异性常数 $K_u$ >

[0046] 作为减少热波动、换言之提高热稳定性的指标,能够举出各向异性常数 $K_u$ 。上述六方晶锶铁氧体粉末优选能够具有 $1.5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 以上的 $K_u$ ,更优选能够具有 $1.7 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 以上的 $K_u$ 。并且,上述六方晶锶铁氧体粉末的 $K_u$ 例如可以为 $1.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 以下。但是, $K_u$ 越高,表示热稳定性越高,越优选,因此并不限定于上述例示出的值。

[0047] <质量磁化 $\sigma_s$ >

[0048] 从提高再生记录在磁记录介质中的信息时的再生输出的观点而言,优选磁记录介质中所包含的强磁性粉末的质量磁化 $\sigma_s$ 较高。关于这点,根据本发明人等的研究,与不包含

稀土类原子的六方晶锆铁氧体粉末相比,包含稀土类原子但不具有稀土类原子的表层部偏在性的六方晶锆铁氧体粉末呈现 $\sigma_s$ 大幅下降的倾向。针对于此,本发明人等认为,在抑制这种 $\sigma_s$ 的大幅下降的方面,具有稀土类原子的表层部偏在性的六方晶锆铁氧体粉末也是优选的。在一方式中,本发明的一方式所涉及的六方晶锆铁氧体粉末的 $\sigma_s$ 可以为 $45\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 以上,也可以为 $47\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 以上。另一方面,从减少噪声的观点而言, $\sigma_s$ 优选为 $80\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 以下,更优选为 $60\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 以下。 $\sigma_s$ 能够使用振动试样型磁通计等能够测定磁特性的公知的测定装置来进行测定。

[0049] <制造方法>

[0050] 以上说明的本发明的一方式所涉及的六方晶锆铁氧体粉末能够利用作为六方晶铁氧体的制造方法而公知的制造方法、例如玻璃晶化法、共沉淀法、反胶束法、水热合成法等来进行制造。以下,作为具体的方式,对使用玻璃晶化法的制造方法进行说明。但是,本发明的一方式所涉及的六方晶锆铁氧体粉末也能够利用玻璃晶化法以外的方法来进行制造。作为一例,例如也能够通过水热合成法来制造本发明的一方式所涉及的六方晶锆铁氧体粉末。水热合成法是指通过加热包含六方晶锆铁氧体前体的水系溶液而将六方晶锆铁氧体前体转换成六方晶锆铁氧体粉末的方法。其中,从微粒化的六方晶锆铁氧体粉末的易制造性的观点而言,优选如下的连续水热合成法:一边向反应流路送出包含六方晶锆铁氧体前体的水类流体一边进行加热及加压,由此,利用被加热及加压的水、优选亚临界~超临界状态的水的高反应性,将六方晶锆铁氧体前体转换成六方晶锆铁氧体粉末。

[0051] <<使用玻璃晶化法的制造方法>>

[0052] 玻璃晶化法一般包括以下工序。

[0053] (1) 对至少包含六方晶锆铁氧体形成成分及玻璃形成成分的原料混合物进行熔融而得到熔融物的工序(熔融工序);

[0054] (2) 对熔融物进行淬冷而得到非晶质体的工序(非晶质化工序);

[0055] (3) 对非晶质体进行加热处理而得到包含通过加热处理而析出的六方晶锆铁氧体粒子及结晶化的玻璃成分的结晶化物的工序(结晶化工序);

[0056] (4) 从结晶化物捕集六方晶锆铁氧体粒子的工序(粒子捕集工序)。

[0057] 以下,对上述工序进行进一步详细的说明。

[0058] (熔融工序)

[0059] 用于得到六方晶锆铁氧体粉末的玻璃晶化法中所使用的原料混合物包含六方晶锆铁氧体形成成分及玻璃形成成分。在此,玻璃形成成分是显出玻璃化转变现象且能够非晶质化(玻璃化)的成分,在通常的玻璃晶化法中,使用 $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分。为了得到本发明的一方式所涉及的六方晶锆铁氧体粉末而使用玻璃晶化法时,也能够使用包含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分作为玻璃形成成分的原料混合物。另外,在玻璃晶化法中原料混合物所包含的各成分以氧化物或在熔融等工序中能够变为氧化物的各种盐的形态存在。在本发明及本说明书中,“ $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分”包括 $\text{B}_2\text{O}_3$ 本身及在工序中能够变为 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 等各种盐。关于其他成分也相同。

[0060] 作为原料混合物中所包含的六方晶锆铁氧体形成成分,能够举出包含成为锆铁氧体的晶体结构的构成原子的原子的氧化物等。作为具体例,可以举出 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SrO}$ 。

[0061] 并且,例如为了得到包含Al的六方晶锆铁氧体粉末,能够使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分,为了得到包含Ba的六方晶锆铁氧体粉末,能够使用 $\text{BaO}$ 成分,为了得到包含Ca的六方晶锆铁氧体粉

末,能够使用包含CaO成分的原料混合物。

[0062] 原料混合物中的各种成分的含有率只要根据所要得到的六方晶锶铁氧体粉末的组成来确定即可,并没有特别限定。原料混合物能够通过称取各种成分并进行混合来制备。接着,对原料混合物进行熔融而得到熔融物。熔融温度只要根据原料混合物的组成来设定即可,通常为1000~1500℃。熔融时间适当设定为使原料混合物充分熔融即可。

[0063] (非晶质化工序)

[0064] 接着,通过对所得到的熔融物进行淬冷而得到非晶质体。上述淬冷能够与利用玻璃晶化法为了得到非晶质体而通常进行的淬冷工序同样地实施,例如能够利用将熔融物浇铸在高速旋转的水冷双辊上并进行轧制淬冷的方法等公知的方法来进行。

[0065] (结晶化工序)

[0066] 上述淬冷后,对所得到的非晶质体进行加热处理。通过该加热处理,能够使六方晶锶铁氧体粒子及结晶化的玻璃成分析出。析出的六方晶锶铁氧体粒子的粒子尺寸能够根据加热条件来控制。提高用于结晶化的加热温度(结晶化温度)会导致析出的六方晶锶铁氧体粒子的粒子尺寸增大。并且,认为提高结晶化温度关系到稀土类原子从粒子的表层部扩散到粒子内部而使粒子内部的稀土类原子的存在状态变得均匀。考虑到以上几点,从具有稀土类原子的表层部偏在性且具有800~1500nm<sup>3</sup>的范围内的激活体积的微粒化的六方晶锶铁氧体粉末的易制造性的观点而言,结晶化温度优选设在600℃~660℃的范围内,更优选设在600~650℃的范围内。并且,用于结晶化的加热时间(在上述结晶化温度下的保持时间)例如为0.1~24小时,优选为0.15~8小时。并且,达到结晶化温度为止的升温速度优选为1.0~10.0℃/分钟,更优选为1.5~7.0℃/分钟,进一步优选为2.0~5.0℃/分钟。

[0067] (粒子捕集工序)

[0068] 在对非晶质体实施加热处理而得到的结晶化物中包含六方晶锶铁氧体粒子及结晶化的玻璃成分。因此,若对结晶化物实施酸处理,则包围六方晶锶铁氧体粒子的结晶化的玻璃成分被溶解去除,因此能够采集六方晶锶铁氧体粒子。在上述酸处理之前,为了提高酸处理的效率,优选进行粉碎处理。粗碎可以利用干式、湿式中的任意一种方法来进行。粉碎处理条件能够根据公知的方法来设定。用于粒子捕集的酸处理能够利用在加热下酸处理等玻璃晶化法中一般进行的方法来进行。然后,根据需要实施水洗、干燥等后处理,由此能够得到六方晶锶铁氧体粒子。

[0069] 以上,对本发明的一方式所涉及的六方晶锶铁氧体粉末的制造方法的具体方式进行了说明。但是,本发明的一方式所涉及的六方晶锶铁氧体粉末并不限于通过上述具体方式制造的六方晶锶铁氧体粉末。

[0070] [磁记录介质]

[0071] 本发明的一方式涉及一种在非磁性支撑体上具有包含本发明的一方式所涉及的六方晶锶铁氧体粉末及粘结剂的磁性层的磁记录介质。

[0072] 以下,对上述磁记录介质进行进一步详细的说明。

[0073] <磁性层>

[0074] (强磁性粉末)

[0075] 上述磁记录介质的磁性层中所包含的强磁性粉末(六方晶锶铁氧体粉末)的详细内容如前面所记载。磁性层中的强磁性粉末的含有率(填充率)优选在50~90质量%的范围

内,更优选在60~90质量%的范围内。磁性层的强磁性粉末以外的成分至少为粘结剂,能够任意包含一种以上的添加剂。从提高记录密度的观点而言,优选在磁性层中强磁性粉末的填充率较高。

[0076] (粘结剂)

[0077] 磁性层包含六方晶锆铁氧体粉末以及粘结剂。作为粘结剂,使用一种以上的树脂。树脂可以为均聚物,也可以为共聚物(copolymer)。作为磁性层中所包含的粘结剂,能够单独使用选自聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、氯乙烯树脂、苯乙烯、丙烯腈、将甲基丙烯酸甲酯等进行共聚而得到的丙烯酸树脂、硝基纤维素等纤维素树脂、环氧树脂、苯氧树脂、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙烯醇缩丁醛等聚乙烯基烷基(polyvinyl alkyral)树脂等中的树脂,或者能够混合使用多种树脂。在这些之中,优选的是聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、纤维素树脂及氯乙烯树脂。这些树脂在后述的非磁性层和/或背涂层中也能够用作粘结剂。关于以上的粘结剂,能够参考日本特开2010-24113号公报的0029~0031段。就用作粘结剂的树脂的平均分子量而言,作为重均分子量,例如可以为10,000以上且200,000以下。本发明及本说明书中的重均分子量是将通过凝胶渗透色谱(GPC)测定出的值进行聚苯乙烯换算而求出的值。作为测定条件,能够举出下述条件。后述的实施例所示的重均分子量为将根据下述测定条件测定出的值进行聚苯乙烯换算而求出的值。

[0078] GPC装置:HLC-8120(TOSOH CORPORATION制造)

[0079] 柱:TSKgelMultiporeHXL-M(TOSOH CORPORATION制造,7.8mmID(InnerDiameter:内径)×30.0cm)

[0080] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0081] (添加剂)

[0082] 磁性层中根据需要能够任意加入添加剂。各种添加剂能够根据所希望的性质适当选择市售品或者利用公知的方法来进行制造并以任意的量使用。例如,作为添加剂,能够举出研磨剂、润滑剂、分散剂、分散助剂、防霉剂、抗静电剂、抗氧化剂、炭黑等。并且,磁性层形成用组合物中也能够添加固化剂。固化剂能够通过磁记录介质的制造工序中进行硬化反应而其至少一部分以与粘结剂等其他成分反应(交联)的状态包含于磁性层中。优选的固化剂为聚异氰酸酯。在磁性层形成用组合物中,相对于粘结剂100.0质量份,例如以0~80.0质量份的量添加使用固化剂,从提高磁性层的强度的观点而言,优选以50.0~80.0质量份的量添加使用。

[0083] <非磁性层>

[0084] 接着,对与非磁性层有关的详细内容进行说明。上述磁记录介质可以在非磁性支撑体上直接具有磁性层,也可以非磁性支撑体与磁性层之间具有包含非磁性粉末和粘结剂的非磁性层。非磁性层中所使用的非磁性粉末可以为无机粉末,也可以为有机粉末。并且,也能够使用炭黑等。作为无机粉末,例如可以举出金属、金属氧化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、金属氮化物、金属碳化物、金属硫化物等的粉末。这些非磁性粉末能够以市售品获得,也能够利用公知的方法来进行制造。关于非磁性粉末的详细内容,例如能够参考日本特开2010-24113号公报的0036~0039段。非磁性层中的非磁性粉末的含有率(填充率)优选在50~90质量%的范围内,更优选在60~90质量%的范围内。

[0085] 关于非磁性层的粘结剂、润滑剂、分散剂、添加剂、非磁性层形成用组合物中所使

用的溶剂、用于制备非磁性层形成用组合物的分散方法等,能够适用与磁性层和/或非磁性层有关的公知技术。并且,非磁性层中也能够添加炭黑和/或有机粉末。关于这些,例如能够参考日本特开2010-24113号公报的0040~0042段。

[0086] <非磁性支撑体>

[0087] 作为非磁性支撑体(以下,也仅记为“支撑体”),可以举出进行了双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、芳香族聚酰胺等公知的物质。在这些之中,优选聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯及聚酰胺。这些支撑体可以预先进行电晕放电、等离子体处理、易粘接处理、热处理等。

[0088] <非磁性支撑体及各层的厚度>

[0089] 关于非磁性支撑体及各层的厚度,非磁性支撑体的厚度例如为 $3.0\sim 80.0\mu\text{m}$ ,优选为 $3.0\sim 20.0\mu\text{m}$ ,更优选为 $3.0\sim 10.0\mu\text{m}$ 。磁性层的厚度能够根据所使用的磁头的饱和磁化量、磁头间隙长度、记录信号的带宽等进行最优化。磁性层的厚度一般为 $10\sim 150\text{nm}$ ,从高密度记录化的观点而言,优选为 $20\sim 120\text{nm}$ ,更优选为 $30\sim 100\text{nm}$ 。磁性层有至少一层即可,也可以将磁性层分离成具有不同的磁特性的两层以上,能够适用与公知的多层磁性层有关的结构。对于多层磁性层,磁性层的厚度是指多个磁性层的合计厚度。

[0090] 非磁性层的厚度例如为 $0.05\sim 3.0\mu\text{m}$ ,优选为 $0.05\sim 2.0\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.05\sim 1.5\mu\text{m}$ 。在本发明及本说明书中,磁记录介质的非磁性层中还包含含有非磁性粉末且例如作为杂质或有意图地含有少量强磁性粉末的实质上非磁性的层。在此,实质上非磁性的层是指该层的剩余磁通密度为 $10\text{mT}$ 以下或者矫顽力为 $7.96\text{kA/m}$ ( $1000\text{e}$ )以下、或者剩余磁通密度为 $10\text{mT}$ 以下且矫顽力为 $7.96\text{kA/m}$ ( $1000\text{e}$ )以下的层。非磁性层优选不具有剩余磁通密度及矫顽力。

[0091] 磁记录介质的各层及非磁性支撑体的厚度能够通过公知的膜厚测定法来求出。作为一例,例如利用离子束、切片机等公知的方法使磁记录介质的厚度方向的截面露出之后,在露出的截面上通过扫描型电子显微镜进行截面观察。在截面观察时,能够作为在厚度方向的1个部位求出的厚度,或者在随机抽取的2个部位以上的多个部位例如2个部位求出的厚度的算术平均而求出各种厚度。或者,各层的厚度也可以确定为根据制造条件计算的设计厚度。

[0092] <背涂层>

[0093] 上述磁记录介质也能够非磁性支撑体的与具有磁性层的表面侧相反的表面侧具有包含非磁性粉末及粘结剂的背涂层。背涂层中优选含有炭黑和/或无机粉末作为非磁性粉末。关于用于形成背涂层的粘结剂及各种添加剂,能够适用与磁性层、非磁性层及背涂层有关的公知技术。背涂层的厚度优选为 $0.9\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.1\sim 0.7\mu\text{m}$ 。

[0094] <磁记录介质的制造方法>

[0095] 制造用于形成磁性层、非磁性层或背涂层的组合物的工序通常至少包括混炼工序、分散工序及在这些工序前后根据需要设置的混合工序。各工序可以分别分为2个阶段以上。各种成分可以在任一工序的最初或中途添加。并且,也可以将各成分在2个以上的工序中分开添加。为了制造上述磁记录介质,能够将以往公知的制造技术用于一部分或全部工序中。例如,在混炼工序中,优选使用敞开式捏合机、连续捏合机、加压捏合机、挤压机等具有强混炼力的装置。关于这些混炼处理的详细内容,能够参考日本特开平1-106338号公报

及日本特开平1-79274号公报。并且,为了分散各层形成用组合物,作为分散珠,能够使用玻璃珠。并且,作为分散珠,作为高比重的分散珠的二氧化锆珠、二氧化钛珠及钢珠(steel beads)也是优选的。能够将这些分散珠的粒径(珠径)和填充率最优化后使用。分散机能够使用公知的分散机。各层形成用组合物也可以在供于涂布工序之前通过公知的方法进行过滤。过滤例如能够通过过滤器过滤来进行。作为过滤中所使用的过滤器,例如能够使用孔径 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ 的过滤器。

[0096] 关于磁记录介质的制造方法的详细内容,例如还能够参考日本特开2010-24113号公报的0051~0057段。

[0097] 在一方式中,以上说明的本发明的一方式所涉及的磁记录介质可以为带状的磁记录介质(磁带),在另一方式中,可以为盘状的磁记录介质(磁盘)。上述磁记录介质通过将本发明的一方式所涉及的六方晶锆铁氧体粉末包含于磁性层中,即使重复进行记录在磁性层中的信息的再生,也能够抑制再生输出下降。上述磁记录介质能够优选使用于在进行信息的记录和/或再生时磁性层表面与磁头接触滑动的接触滑动式磁记录再生系统。

[0098] 实施例

[0099] 以下,利用实施例对本发明进行进一步具体的说明。但是,本发明并不限于实施例所示的方式。以下所记载的“份”及“%”表示“质量份”及“质量%”。并且,只要没有特别记载,在 $23^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的大气中进行了下述工序及评价。

[0100] 1.六方晶锆铁氧体粉末的制备及评价

[0101] (1)六方晶锆铁氧体粉末的制备

[0102] [实施例1]

[0103] 称取 $\text{SrCO}_3$ 1707g、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 687g、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1120g、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 45g、 $\text{BaCO}_3$ 24g、 $\text{CaCO}_3$ 13g及 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 235g,利用混合器进行混合而得到了原料混合物。

[0104] 在铂坩锅中,在熔融温度 $1390^{\circ}\text{C}$ 下对所得到的原料混合物进行熔融,一边搅拌熔液一边加热设置于坩锅底部的流出口,使熔液以约6g/秒棒状流出。用水冷双辊对流出液进行轧制淬冷而制作出非晶质体。

[0105] 将制作出的非晶质体280g装入电炉中,以升温速度 $3.5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 升温至 $635^{\circ}\text{C}$ (结晶化温度),并在该温度下保持5小时而使六方晶锆铁氧体粒子析出(结晶化)。

[0106] 接着,用乳钵将包含六方晶锆铁氧体粒子的上述中所得到的结晶化物进行粗碎,向玻璃瓶中加入粒径1mm的二氧化锆珠1000g和1%浓度的乙酸800ml并利用涂料搅拌器进行了3小时分散处理。然后,使所得到的分散液与珠分离并放入不锈钢烧杯中。将分散液在液温 $100^{\circ}\text{C}$ 下静置3小时进行玻璃成分的溶解处理之后,用离心分离器使其沉淀,重复倾析并进行清洗,在炉内温度 $110^{\circ}\text{C}$ 的加热炉内干燥6小时而得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0107] [实施例2]

[0108] 除了将原料混合物的制备中所使用的 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 量设为47g这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0109] [实施例3]

[0110] 除了将原料混合物的制备中所使用的 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 量设为142g这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0111] [实施例4]

[0112] 除了将原料混合物的制备中所使用的 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 量设为282g这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0113] [实施例5]

[0114] 除了将原料混合物的制备中所使用的 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 量设为353g这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0115] [实施例6]

[0116] 除了将结晶化温度变更为630℃这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0117] [实施例7]

[0118] 除了将结晶化温度变更为640℃这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0119] [实施例8]

[0120] 除了将结晶化温度变更为645℃这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0121] [实施例9]

[0122] 在原料混合物的制备中,除了添加 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 251g来代替 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0123] [实施例10]

[0124] 在原料混合物的制备中,除了添加 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 163g来代替 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0125] [实施例11]

[0126] 在原料混合物的制备中,除了添加 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 265g来代替 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0127] [实施例12]

[0128] 在原料混合物的制备中,除了称取 $\text{SrCO}_3$ 1707g、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 697g、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1090g及 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 229g并利用混合器进行混合而得到原料混合物这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0129] [比较例1]

[0130] 在原料混合物的制备中,除了未添加 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 并且将结晶化温度变更为630℃这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0131] [比较例2]

[0132] 除了将原料混合物的制备中所使用的 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 量设为471g这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0133] [比较例3]

[0134] 除了将原料混合物的制备中所使用的 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 量设为95g并且将结晶化温度变更为675℃、保持时间变更为10小时这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0135] [参考例1]

[0136] 除了将原料混合物的制备中所使用的 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 量设为140g并且将结晶化温度设为710

℃、在该温度下的保持时间变更为2小时这点以外,以与实施例1相同的方式得到了六方晶锆铁氧体粉末。

[0137] (2) 六方晶锆铁氧体粉末的评价

[0138] (X射线衍射分析)

[0139] 从实施例及比较例中所得到的粉末采集试样粉末,并进行了X射线衍射分析。分析的结果,实施例及比较例中所得到的粉末均显出磁铅石型(M型)的六方晶铁氧体的晶体结构。并且,通过X射线衍射分析检测出的结晶相为磁铅石型的单一相。X射线衍射分析通过在电压45kV且强度40mA的条件下扫描CuK $\alpha$ 射线并在下述条件下对X射线衍射图案进行测定来进行。

[0140] PANalyticalX' PertPro衍射计、PIXcel检测器

[0141] 入射束及衍射束的Soller狭缝:0.017弧度

[0142] 分散狭缝的固定角:1/4度

[0143] 掩模:10mm

[0144] 防散射狭缝:1/4度

[0145] 测定模式:连续

[0146] 每1阶段的测定时间:3秒

[0147] 测定速度:每秒0.017度

[0148] 测定步长:0.05度

[0149] (稀土类原子的表层部含有率、块体含有率及表层部含有率/块体含有率)

[0150] 从实施例及比较例的各六方晶锆铁氧体粉末采集试样粉末12mg,通过ICP分析装置进行将该试样粉末根据前面例示出的溶解条件进行局部溶解而得到的滤液的元素分析,并求出了稀土类原子的表层部含有率。

[0151] 另外,从实施例及比较例中所得到的各六方晶锆铁氧体粉末采集试样粉末12mg,通过ICP分析装置进行将该试样粉末根据前面例示出的溶解条件进行完全溶解而得到的滤液的元素分析,并求出了稀土类原子的表层部含有率。

[0152] 由求出的值计算出“表层部含有率/块体含有率”。

[0153] 认为比较例3的六方晶锆铁氧体粉末不具有稀土类原子的表层部偏在性的原因在于,在结晶工序中,偏在于表层部的稀土类原子扩散到内部。

[0154] (激活体积及各向异性常数Ku)

[0155] 从实施例及比较例的各六方晶锆铁氧体粉末采集试样粉末,并使用振动试样型磁通计(TOEI INDUSTRY CO.,LTD.制造)并利用前面所记载的方法求出了激活体积及各向异性常数Ku。

[0156] (质量磁化 $\sigma_s$ )

[0157] 使用振动试样型磁通计(TOEI INDUSTRY CO.,LTD.制造),在磁场强度1194kA/m(15kOe)下测定出实施例及比较例的各六方晶锆铁氧体粉末的质量磁化 $\sigma_s$ 。

[0158] 2. 磁记录介质(磁带)的制作及评价

[0159] (1) 磁记录介质(磁带)的制作

[0160] 使用实施例及比较例的各六方晶锆铁氧体粉末,通过以下方法制作出磁带。以下,将使用实施例1的六方晶锆铁氧体粉末而制作出的磁带称为实施例1的磁带。对于其他实施

例及比较例也相同。

- [0161] (磁性层形成用组合物的配方)
- [0162] 上述实施例或比较例的六方晶锆铁氧体粉末100.0份
- [0163] 聚氨酯树脂12.2份
- [0164] 重均分子量:10000
- [0165] 磺酸基含量:0.5meq/g
- [0166] 金刚石粒子1.85份
- [0167] 平均粒子尺寸:50nm
- [0168] 炭黑 (ASAHI CARBON CO.,LTD制造的#55) 0.5份
- [0169] 平均粒子尺寸:0.015 $\mu$ m
- [0170] 硬脂酸0.5份
- [0171] 硬脂酸丁酯2.1份
- [0172] 甲乙酮180.0份
- [0173] 环己酮100.0份
- [0174] (非磁性层形成用组合物的配方)
- [0175] 非磁性粉末 $\alpha$ -氧化铁103.0份
- [0176] 平均粒子尺寸:0.09 $\mu$ m
- [0177] BET (Brunauer-Emmett-Teller:布鲁诺-埃梅特-特勒) 比表面积:50m<sup>2</sup>/g
- [0178] pH:7
- [0179] DBP (Dibutylphthalate:邻苯二甲酸二丁酯) 吸油量:27~38g/100g
- [0180] 表面处理剂:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8质量%)
- [0181] 炭黑 (Columbian Carbon Company制造的ConductexSC-U) 25.0份
- [0182] 氯乙烯共聚物 (Zeon Corporation制造的MR104) 12.9份
- [0183] 聚氨酯树脂 (TOYOBO CO.,LTD.制造的UR8200) 5.2份
- [0184] 苯膦酸3.5份
- [0185] 硬脂酸丁酯1.1份
- [0186] 硬脂酸2.1份
- [0187] 甲乙酮205.0份
- [0188] 环己酮135.0份
- [0189] (背涂层形成用组合物的配方)
- [0190] 非磁性粉末 $\alpha$ -氧化铁:80.0份
- [0191] 平均粒子尺寸:0.15 $\mu$ m
- [0192] 平均针状比:7
- [0193] BET比表面积:52m<sup>2</sup>/g
- [0194] 炭黑:20.0份
- [0195] 平均粒子尺寸:20nm
- [0196] 氯乙烯共聚物:13.0份
- [0197] 含有磺酸基的聚氨酯树脂:6.0份
- [0198] 苯膦酸:3.0份

[0199] 环己酮:155.0份

[0200] 甲乙酮:155.0份

[0201] 硬脂酸:3.0份

[0202] 硬脂酸丁酯:3.0份

[0203] 聚异氰酸酯:5.0份

[0204] 环己酮:200.0份

[0205] (磁带的制作)

[0206] 分别对磁性层形成用组合物及非磁性层形成用组合物,用捏合机对各成分进行了混炼。用泵向放入有相对于分散部的容积填充65体积%的量的珠径1.0mm的二氧化锆珠的卧式砂磨机通液,以2000rpm(revolutionperminute:每分钟转速)使其分散120分钟(实质上在分散部滞留的时间)。关于磁性层形成用组合物,使用具有1 $\mu$ m的孔径的过滤器对所得到的分散液进行过滤而得到了磁性层形成用组合物。关于非磁性层形成用组合物,对通过上述分散而得到的分散液加入聚异氰酸酯6.5份,进一步加入甲乙酮7.0份之后,使用具有1 $\mu$ m的孔径的过滤器进行过滤而得到了非磁性层形成用组合物。

[0207] 通过以下方法制备出背涂层形成用组合物。利用敞开式捏合机将除润滑剂(硬脂酸及硬脂酸丁酯)、聚异氰酸酯以及环己酮200.0份以外的各成分进行混炼及稀释之后,利用卧式珠磨分散机并使用珠径1.0mm的二氧化锆珠,以珠填充率80体积%、转子前端的圆周速度10m/秒,将单道次的滞留时间设为2分钟而进行了12道次的分散处理。然后,将剩余成分添加到分散液中,用溶解器进行了搅拌。使用具有1 $\mu$ m的孔径的过滤器对所得到的分散液进行过滤而得到了背涂层形成用组合物。

[0208] 然后,在厚度5.0 $\mu$ m的聚萘二甲酸乙二酯制非磁性支撑体的一表面上以干燥后的厚度成为0.1 $\mu$ m的方式涂布非磁性层形成用组合物,并使其干燥,由此形成了非磁性层。

[0209] 然后,在上述非磁性层上以干燥后的厚度成为70nm的方式涂布磁性层形成用组合物而形成了涂布层。在该涂布层处于未干状态的期间,对涂布层的表面沿垂直方向施加磁场强度0.6T的磁场而进行垂直取向处理之后,使其干燥,由此形成了磁性层。

[0210] 然后,在上述非磁性支撑体的相反的表面上以干燥后的厚度成为0.4 $\mu$ m的方式涂布背涂层形成用组合物并使其干燥而形成了背涂层。

[0211] 然后,用仅由金属辊构成的压延机,在压延辊的表面温度90℃且线压300kg/cm(294kN/m)下进行了表面平滑化处理(压延处理)。然后,切割成1/2英寸(0.0127米)宽度,并实施表面研磨处理而得到了磁带。

[0212] (2) 磁记录介质(磁带)的评价

[0213] (重复再生时的再生输出下降(再生输出的衰减率))

[0214] 将记录用头即MIG(Metal-in-Gap:隙含金属)头(间隙0.15 $\mu$ m、1.8T)及再生用GMR(Giantmagnetoresistive:巨磁阻)头(再生磁道宽度1 $\mu$ m)安装于循环测试仪,在实施例及比较例的各磁带中记录线记录密度200kfc i的信号之后,继续再生记录信号,测定了相对于从记录至再生为止的时间的再生输出的衰减率。如此测定的再生输出的衰减率为0以下的数值(单位:%/decade),绝对值越大,表示在重复再生中再生输出大幅下降。再生输出的衰减率低于检测下限(-0.5%/decade)的,在表1中表示为“>-0.5%”。

[0215] (行走耐久性)

[0216] 使实施例及比较例的各磁带(100m长度)在线性测试仪中以行走速度3m/sec行走1000道次,使磁性层表面与磁头接触滑动。行走后,从磁带的末端朝向磁带的长边方向在20m、40m、60m及80m的4个部位用光学显微镜(Nikon制造的EclipseLV150,观察倍率:50倍)观察磁性层表面的状态,并按照下述评价基准评价了行走耐久性。

[0217] -评价基准-

[0218] 5:未观察到滑动痕。

[0219] 4:虽然观察到微弱的滑动痕,但未达到磁性层表面磨削。

[0220] 3:磁性层表面被磨削,但未观察到磁性层表面剥离或磁性层脱落的部位。

[0221] 2:磁性层表面被磨削,观察到多处磁性层表面剥离或磁性层脱落的部位。

[0222] 1:磁性层表面整个面被削去。

[0223] 将以上结果示于表1。

[0224]

[表 1]

	种 类	稀土类原子				激活 体积 (nm <sup>3</sup> )	各向异性 常数Ku (×10 <sup>6</sup> erg/cc)	σ <sub>S</sub> (A•m <sup>2</sup> /kg)	再生输出衰减 率 (%/decade)	行走 耐久 性
		表层部含 有率/块体 含有率	表层部含有率 (相对于Fe原 子100原子%)	块体含有率 (相对于Fe原 子100原子%)	稀土类原 子的表层 部偏在性					
实施例1	Nd	2.8	8.0	2.9	有	902	2.2	49	>-0.5	5
实施例2	Nd	3.1	1.8	0.6	有	950	2.1	51	>-0.5	4
实施例3	Nd	2.9	5.0	1.7	有	922	2.2	50	>-0.5	5
实施例4	Nd	3.1	10.6	3.4	有	897	2.2	48	>-0.5	5
实施例5	Nd	3.2	13.7	4.3	有	895	2.2	47	>-0.5	5
实施例6	Nd	3.3	8.9	2.7	有	879	2.2	49	-0.9	4
实施例7	Nd	2.4	7.2	3.0	有	943	2.3	48	-0.7	5
实施例8	Nd	2.2	6.8	3.1	有	1007	2.3	47	>-0.5	5
实施例9	Sm	2.1	7.1	3.4	有	953	2.0	49	-0.8	5
实施例10	Y	2.4	8.6	3.6	有	965	2.0	49	-0.7	5
实施例11	Dy	1.9	5.1	2.7	有	1013	2.0	49	-0.6	5
实施例12	Nd	2.9	9.0	3.1	有	978	2.0	49	-0.7	5
比较例1	无	-	-	-	-	1194	1.8	50	-2.4	3
比较例2	Nd	3.4	19.4	5.7	有	961	1.9	41	-2.1	3
比较例3	Nd	1.0	3.2	3.2	无	1464	1.8	39	-1.5	3
参考例1	Nd	2.8	4.2	1.5	有	1564	1.9	41	>-0.5	3

[0225] 由表1所示的结果能够确认以下几点。

[0226] (1) 由参考例1与比较例1~3的对比能够确认到如下：与激活体积超过1500nm<sup>3</sup>的

六方晶锆铁氧体粉末(参考例1)相比,激活体积在 $800\sim 1500\text{nm}^3$ 的范围内的六方晶锆铁氧体粉末(比较例1~3)显著发生重复再生时的再生输出的下降。

[0227] (2)由实施例1~12与比较例1~3的对比还能够确认如下:通过激活体积在 $800\sim 1500\text{nm}^3$ 的范围内的六方晶锆铁氧体粉末以相对于铁原子100原子%为0.5~5.0原子%的含有率包含稀土类原子且具有稀土类原子的表层部偏在性(实施例1~12),能够抑制上述再生输出的显著下降。

[0228] (3)还能够确认如下:与比较例1~3及参考例1的磁带相比,实施例1~12的磁带的行走耐久性优异。

[0229] (4)还能够确认如下:与比较例2及比较例3的六方晶锆铁氧体粉末相比,实施例1~12的六方晶锆铁氧体粉末显出与不包含稀土类原子的比较例1的六方晶锆铁氧体粉末的 $\sigma_s$ 的差异小或显出相同的 $\sigma_s$ 。

[0230] 产业上的可利用性

[0231] 本发明在高密度记录用磁记录介质的技术领域中有用。