

(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2007-149259

(P2007-149259A)

(43) 公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 1 1 B 5/735 (2006.01)	G 1 1 B 5/735	5 D 0 0 6
G 1 1 B 5/706 (2006.01)	G 1 1 B 5/706	
G 1 1 B 5/708 (2006.01)	G 1 1 B 5/708	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-344063 (P2005-344063)	(71) 出願人	000005810
(22) 出願日	平成17年11月29日 (2005.11.29)		日立マクセル株式会社
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
		(74) 代理人	100081891
			弁理士 千葉 茂雄
		(72) 発明者	松尾 和貴
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	岸本 幹雄
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	磯江 昇
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 優れた短波長特性と同時に化学的に安定な磁気記録媒体を得る。

【解決手段】 非磁性支持体の一方の面に磁性粉末と結合剤を含有する磁性層を有し、かつ非磁性支持体の他方の面にバックコート層を有する磁気記録媒体において、上記の磁性粉末として、鉄および窒素を少なくとも構成元素とし、かつ Fe_{16}N_2 相を含む平均粒子サイズが $5 \sim 50 \text{ nm}$ の粒状ないし楕円状の磁性粉末を使用し、さらにバックコート層に防錆剤として特にアミノ基含有化合物を含有させた構成とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非磁性支持体と、

この非磁性支持体の一方の面に塗布形成された、磁性粉末と結合剤とを含有する磁性層と、

前記非磁性支持体の他方の面に塗布形成された、非磁性粉末と結合剤とを含有するバックコート層とを有し、

前記磁性粉末が、少なくとも鉄および窒素を構成元素とし且つ Fe_{16}N_2 相を含む平均粒子サイズが $5 \sim 50 \text{ nm}$ の粒状ないし楕円状の磁性粉末からなる磁気記録媒体であって、

10

前記バックコート層に防錆剤が含有されていることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】

前記防錆剤の抽出量がバックコート層 10 cm^2 当たり $1 \times 10^{-4} \sim 10 \text{ mg}$ である、請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】

前記防錆剤がアミノ基含有化合物である、請求項 1 または 2 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】

前記アミノ基含有化合物がアミノ基含有飽和環状化合物である、請求項 3 記載の磁気記録媒体。

【請求項 5】

20

前記磁性粉末は、希土類元素、ホウ素、シリコン、アルミニウム、リンの中から選ばれる少なくともひとつの元素を、当該磁性粉末中の鉄に対して $0.05 \sim 20.0$ 原子% 含有してなる、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の磁気記録媒体。

【請求項 6】

長手方向の保磁力 (H_c) が $79.6 \sim 318.4 \text{ kA/m}$ ($1000 \sim 4000$ エルステッド) であり、長手方向の角形比 (B_r/B_m) が $0.6 \sim 0.9$ である、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、高密度磁気記録に適した塗布型の磁気記録媒体に関し、具体的には主としてデジタルビデオテープ、コンピュータ用のバックアップテープなどの磁気テープに関する。

【背景技術】

【0002】

非磁性支持体上に磁性粉末と結合剤と含有する磁性層を塗布形成してなる塗布形の磁気記録媒体においては、記録再生方式がアナログ方式からデジタル方式への移行に伴い、一層の記録密度の向上が要求されている。とくに、高記録密度用のビデオテープやコンピュータ用のバックアップテープなどにおいては、この要求が、年々、高まってきている。

【0003】

40

記録密度の向上に不可欠な短波長記録に対応するためには記録時の厚み損失を小さくする必要があり、そのためには磁性層の厚さを 300 nm 以下、とくに 100 nm 以下に薄膜化するのが効果的である。このような高記録密度媒体に記録されたデータ・信号を読み出すための再生用磁気ヘッドとしては、従来の磁気誘導型の磁気ヘッド (MIGヘッド) に比べて高出力が得られる磁気抵抗効果型の磁気ヘッド (MRヘッド) が一般に用いられる。

【0004】

磁気記録媒体の高記録密度化に向けて、使用する磁性材料の改良も種々行われている。すなわち、ノイズ低減のため、年々、磁性粉末の微粒子化がはかられており、現在では粒子径が 100 nm 程度の針状のメタル磁性粉末も実用化されている。また、短波長記録時

50

の減磁による出力低下を防止するために、年々、磁性粉末の高保磁力化もはかられており、鉄－コバルト合金化により 238.9 A/m (3000 Oe) 程度の保磁力が実現されている（特許文献 1～3 参照）。

【0005】

しかし、針状磁性粒子を用いる磁気記録媒体では、保磁力が形状によるため、上記粒子径からのさらなる微粒子化は困難になってきている。すなわち、さらに微粒子化すると、比表面積が著しく大きくなり、飽和磁化が大きく低下する。そのため、金属または合金磁性粉末の最大の特徴である高飽和磁化のメリットが損なわれる。

【0006】

そこで、上記針状の磁性粉末とは全く異なる磁性粉末として、希土類－遷移金属系粒状磁性粉末、たとえば、粒状ないし楕円状の希土類－鉄－ホウ素系磁性粉末を使用した磁気記録媒体が提唱されている（特許文献 4 参照）。この媒体は、磁性粉末の超微粒子化が可能で、かつ高飽和磁化および高保磁力を実現でき、高記録密度化に大きく貢献するものである。

【0007】

また、粒子形状が針状でない鉄系磁性粉末として、粒子形状が不定形で、 Fe_{16}N_2 相を主相とした BET 比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の窒化鉄系磁性粉末を用いた磁気記録媒体も提案されている（特許文献 5 参照）。

【0008】

一方、本発明者らは、 Fe_{16}N_2 相を含み粒子サイズが $5 \sim 50 \text{ nm}$ の粒状ないし楕円状の磁性粉末を提案した（特許文献 6 参照）。この磁性粉末は、希土類元素やアルミニウム、シリコンなどを含有させることを特徴としており、従来の磁性粉末では得られない優れた短波長特性を示すものである。

【0009】

なお、上記のような塗布型の磁気記録媒体には、非磁性支持体の一方の面に磁性層のみを設けた単層タイプの磁気記録媒体のほか、高密度記録化と同時に耐久性の確保等を目的として非磁性支持体と磁性層との間に、非磁性粉末および結合剤を含有した下塗層などの他の層を設けた重層タイプ（近年はこのタイプが多い）の磁気記録媒体がある。そして、これらのいずれのタイプの磁気記録媒体においても、走行性の向上等を目的として、非磁性支持体の他方の面には非磁性粉末および結合剤を含有したバックコート層が設けられるのが通例である。

【0010】

【特許文献 1】特開平 3－49026 号公報（第 4 頁）

【特許文献 2】特開平 10－83906 号公報（第 3 頁）

【特許文献 3】特開平 10－340805 号公報（第 2 頁）

【特許文献 4】特開 2001－181754 号公報（第 4 頁、第 22 頁）

【特許文献 5】特開 2000－277311 号公報（第 3 頁、図 4）

【特許文献 6】特開 2004－273094 号公報（第 4 頁、図 2）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記特許文献 6 に記載の磁性粉末、すなわち Fe_{16}N_2 相を含み粒子サイズが $5 \sim 50 \text{ nm}$ の粒状ないし楕円状の磁性粉末は、従来の磁性粉末では得られない優れた短波長特性を示すことが最大の特徴である。一方、このような磁性粉末を高記録密度用のビデオテープやコンピュータ用のバックアップテープなどに使用するためには、短波長特性と同時に高い信頼性が要求される。中でも、高温高湿下に磁気記録媒体を保持した場合の信頼性は特に重要である。なぜなら、磁性粉末に金属、合金あるいは金属化合物を使用した場合、高温高湿下で磁性粉末の劣化や変質が生じやすいという本質的な問題があり、この問題を解決しない限り、優れた短波長特性とともに十分な信頼性を有する磁気記録媒体を実現することが難しいからである。

10

20

30

40

50

【0012】

本発明は、このような事情に照らしてなされたもので、 Fe_{16}N_2 相を含み粒子サイズが5～50nmの粒状ないし楕円状の磁性粉末を用いた磁気記録媒体において、高湿高温下でも磁性層中の磁性粉末の劣化や変質が生じにくくなるようにバックコート層成分を調整し、これにより優れた短波長記録特性と同時に、化学的にも極めて安定で高い信頼性を有する磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的を達成するため、本発明は、非磁性支持体と、この非磁性支持体の一方の面に塗布形成された、磁性粉末と結合剤とを含有する磁性層と、前記非磁性支持体の他方の面に塗布形成された、非磁性粉末と結合剤とを含有するバックコート層とを有し、前記磁性粉末が、少なくとも鉄および窒素を構成元素とし且つ Fe_{16}N_2 相を含む平均粒子サイズが5～50nmの粒状ないし楕円状の磁性粉末からなる磁気記録媒体において、前記バックコート層に防錆剤を含有させたことを特徴とするものである。

【0014】

ここで、本発明でいう平均粒子サイズ（平均粒子径ともいう）とは、透過電子顕微鏡（TEM）にて倍率25万倍で撮影した写真から粒子サイズを実測して、500個の平均値により求められるものである。また、磁性粉末について粒状ないし楕円状とは、磁性粉末の長軸方向に対する短軸方向の長さの比が1以上2以下のものをいう。

【0015】

このような所定の窒化鉄系磁性粉末を用いた磁気記録媒体において、非磁性支持体の磁性層形成面とは反対側の面に設けられるバックコート層に防錆剤を所定の割合で含有させることにより、すぐれた短波長記録特性と同時に化学的にも極めて安定で高い信頼性を有する磁気記録媒体が得られる。この場合の防錆剤としてはアミノ基含有化合物（なかでもアミノ基含有飽和環状化合物）を用いるのが好ましく、このアミノ基含有化合物の抽出量がバックコート層10cm² 当たり1～10～10mgとなるように、バックコート層に当該アミノ基含有化合物を含有させるのが特に有効である。

【0016】

なお、本発明でいう「防錆剤の抽出量」とは、通常の化学分析手法の一つである抽出操作によって試料（磁気記録媒体）から抽出される防錆剤の量（防錆剤の含有量と見なせる）を意味するが、その具体的な測定方法については後述する実施例で更に詳しく説明する。

【0017】

本発明の磁気記録媒体においては、高密度記録特性や短波長記録特性の観点から、長手方向の保磁力（Hc）が79.6～318.4kA/m（1000～4000エルステッド）、長手方向の角形比（Br/Bm）が0.6～0.9、飽和磁束密度（Bm）と磁性層厚さ（t）との積（Bm・t）が0.001～0.1μTmであるのが好ましい。

【0018】

磁気記録媒体の層構成としては、上記と同様の観点から、非磁性支持体と磁性層との間に、非磁性粉末および結合剤を含有する少なくとも一層の下塗層を設けるのが好ましく、また磁性層の厚さを300nm以下とするのが好ましい。ここで、下塗層と磁性層の形成は、下塗層が湿潤状態にあるうちに当該下塗層上に磁性層を塗布形成する、いわゆる同時重層塗布方式によるのが望ましい。

【0019】

なお、本発明では、上記のように所定の窒化鉄系磁性粉末の耐食性を向上させるための防錆剤としてアミン基含有化合物を使用するが、このようなアミン基含有化合物は、現在広く使用されているFe、Fe-Co、Fe-Ni、Fe-Co-Niを主成分とする針状の金属あるいは合金磁性粉末を磁性層に用いた磁気記録媒体においても、本発明の場合と同様に防錆剤として用いることができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、磁性層に含有させる磁性粉末として、鉄および窒素を少なくとも構成元素とし且つ Fe_{16}N_2 相を少なくとも含む平均粒子サイズが $5 \sim 50 \text{ nm}$ の粒状ないし楕円状の磁性粉末を使用し、さらにバックコート層に防錆剤、特にアミノ基含有化合物を含有させたので、前記磁性粉末の有する優れた短波長記録特性を確保しつつ、同時に化学的にも極めて安定で高い信頼性を有する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】

【0021】

〈本発明で使用する磁性粉末〉

本発明では、 Fe_{16}N_2 相を少なくとも含む平均粒子サイズが $5 \sim 50 \text{ nm}$ の粒状ないし楕円状の磁性粉末を使用する。この磁性粉末において、鉄に対する窒素の含有量は $1.0 \sim 20.0$ 原子%が好ましい。より好ましくは $5.0 \sim 18.0$ 原子%、さらに好ましくは $8.0 \sim 15.0$ 原子%である。窒素の含有量が少なすぎると、 Fe_{16}N_2 相の形成量が少なく、保磁力増加の効果が少なくなり、多すぎると、非磁性窒化物が形成されやすく、保磁力増加の効果が少なくなり、また飽和磁化が過度に低下するおそれがあるからである。

【0022】

この磁性粉末は、鉄に対して希土類元素を $0.05 \sim 20.0$ 原子%添加することが好ましい。希土類元素の量が少なすぎると、希土類元素による分散性の向上効果が少なくなり、また還元時の粒子形状維持効果が小さくなる。一方、多すぎると、添加した希土類元素のうち、未反応の部分が多くなり、分散、塗布工程の障害となるばかりでなく、保磁力や飽和磁化の過度な低下が生じやすい。希土類元素としては、イットリウム、イッテルビウム、セシウム、プラセオジウム、ランタン、ユーロピウム、ネオジウムなどが挙げられる。これらのうち、イットリウム、サマリウムまたはネオジウムは、とくに還元時の粒子形状の維持効果が大きいことから、これらの元素の中から、その少なくとも1種を選択使用するのが望ましい。希土類元素のみならず、ホウ素、シリコン、アルミニウム、リンを添加すると、形状保持効果と同時に分散性の向上をはかれる。これらは、希土類元素に比べて安価であることから、コスト的にも有利であり、希土類元素と組み合わせて使用することがより好ましい。

【0023】

〈本発明で使用する防錆剤〉

バックコート層に含有させる防錆剤としては、アミノ基含有化合物を使用することができる。アミノ基含有化合物の含有量は、バックコート層 10 cm^2 当たり $1 \times 10^{-4} \sim 10 \text{ mg}$ が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ mg}$ である。含有量が少ないと防錆効果が少なく、多すぎると巻き取った状態でテープを保存したときにテープの張り付きが生じることがある。

【0024】

このアミノ基含有化合物としては飽和環状化合物が特に好ましく、一般式 C_nH_{2n} で表される環状飽和炭化水素（シクロアルカン）に官能基としてアミノ基が結合した構造のものが好ましい。アミノ基の他にカルボキシル基やニトロ基などを結合させたものも好ましく使用できる。本発明で使用するアミノ基含有化合物としては、具体的には例えば、シクロヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン炭酸塩、シクロヘキシルアミン塩酸塩、シクロヘキシルアミン臭化水素酸塩、シクロヘキシルアミン亜硝酸塩、アリルシクロヘキシルアミン、 $N-(3\text{-アミノプロピル})$ シクロヘキシルアミン、 N -メチルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、 N,N -ジエチルシクロヘキシルアミン、 N,N -ジメチルシクロヘキシルアミン、 N -エチルシクロヘキシルアミン、 1 -エチルシクロヘキシルアミン、 N -イソプロピルシクロヘキシルアミン、 2 -メルカプトベンゾチアゾールシクロヘキシルアミン、 N -ニトロソジシクロヘキシルアミン、またはこれらの塩類（塩としてはシクロヘキシルアミン系で記した炭酸塩、塩酸塩、臭化水素塩、亜硝酸塩など）が挙げられる。

【0025】

10

20

30

40

50

このようなアミノ基含有化合物を防錆剤としてバックコート層に含有させることにより腐食に対する劣化が著しく改善される理由としては、テープを巻き取った状態では、磁性層とバックコート層とが接触するため、バックコート層側に含まれる防錆剤が除々に気化して酸化性のガスを遮断し、それにより腐食が防止されるからであると考えられる。

【0026】

〈磁気記録媒体の製造方法〉

まず磁性層に用いる窒化鉄系磁性粉末の製造方法について説明し、次いで防錆剤として使用するアミノ基含有化合物の添加方法等について説明する。

【0027】

前記窒化鉄系磁性粉末を製造するにあたっては、出発原料として鉄系酸化物または水酸化物を使用する。たとえばヘマタイト、マグネタイト、ゲータイトなどが挙げられる。これらの平均粒子サイズとしては、とくに限定されないが、通常5～80nm、好ましくは5～50nm、より好ましくは5～30nmとするのがよい。粒子サイズが小さすぎると、還元処理時に粒子間焼結が生じやすく、また大きすぎると、還元処理が不均質となりやすく、粒子径や磁気特性の制御が困難となる。

【0028】

この出発原料に対して、希土類元素を被着させることができる。この場合、通常は、アルカリまたは酸の水溶液中に出発原料を分散させ、これに希土類元素の塩を溶解させ、中和反応などにより、出発原料粉末に希土類元素を含む水酸化物や水和物を沈殿析出させるようにすればよい。

【0029】

また、シリコン、ホウ素、アルミニウム、リンなどの元素で構成された化合物を溶解させ、これに原料粉末を浸漬して、原料粉末に対して、ホウ素、シリコン、アルミニウム、リンを被着させるようにしてもよい。これらの被着処理を効率良く行うため、還元剤、pH緩衝剤、粒径制御剤などの添加剤を混入させてもよい。これらの被着処理として、希土類元素とホウ素、シリコン、アルミニウム、リンを同時にあるいは交互に被着させるようにしてもよい。また希土類元素やシリコン、アルミニウムなどの元素は、出発原料粉末に被着させることもできるが、出発原料合成時に同時に添加し、後述する加熱処理時に磁性粉表面に析出させることもできる。さらに出発原料合成時に添加することと、原料合成後に被着することとを組み合わせることもできる。

【0030】

このような原料を水素気流中で加熱還元する。還元ガスはとくに限定されず、水素ガス以外に、一酸化炭素ガスなどの還元性ガスを使用してもよい。還元温度は300～600℃が望ましい。還元温度が300℃より低くなると還元反応が十分進まなくなり、600℃を超えると粉末粒子の焼結が起こりやすくなり、いずれも好ましくない。

【0031】

加熱還元処理後、窒化処理を施すことにより、本発明の鉄と窒素を構成元素とする磁性粉末が得られる。窒化処理としては、アンモニアを含むガスを用いて行うのが望ましい。アンモニアガス単体のほかに、水素ガス、ヘリウムガス、窒素ガス、アルゴンガスなどをキャリアーガスとした混合ガスを使用してもよい。窒素ガスは安価なため、特に好ましい。

【0032】

窒化処理温度は、100～300℃とするのがよい。窒化処理温度が低すぎると、窒化が十分進まず、保磁力増加の効果が少ない。高すぎると、窒化が過剰に促進され、Fe₄NやFe₃N相などの割合が増加し、保磁力がむしろ低下し、さらに飽和磁化の過度な低下を引き起こしやすい。

【0033】

このような窒化処理にあたり、得られる磁性粉末中の鉄に対する窒素の含有量が1.0～20.0原子%となるように、窒化処理の条件を選択することが望ましい。上記窒素の量が少なすぎると、Fe₁₆N₂の生成量が少ないため、保磁力向上の効果が少なくなる。また

上記窒素の量が多すぎると、 Fe_4N や Fe_3N 相などが形成されやすくなり、保磁力がむしろ低下し、さらに飽和磁化の過度な低下を引き起こしやすい。

【0034】

本発明で使用する窒化鉄系磁性粉末は、従来の形状磁気異方性のみに基づく針状磁性粉末とは異なり、大きな結晶磁気異方性を有し、粒状形状とした場合でも、一方向に大きな保磁力を発現すると考えられる。

【0035】

このような磁性材料を平均粒子サイズが $5 \sim 50 \text{ nm}$ の微粒子とすると、磁気ヘッドでの記録・消去が可能な範囲内で高い保磁力と適度な飽和磁化を示し、薄層領域の塗布型磁気記録媒体としてすぐれた電磁変換特性を付与する。このように、本発明で使用する磁性粉末は、飽和磁化、保磁力、粒子サイズ、粒子形状のすべてが薄層磁性層を得るのに本質的に適したものである。

【0036】

次に、防錆剤として使用するアミノ基含有化合物の添加方法についてであるが、このアミノ基含有化合物のバックコート層への添加方法は、特に限定はされない。例えば、バックコート層用塗料の作製時に上述したアミノ基含有化合物を添加することができるが、その場合、バックコート層構成材料の混練時に添加してもよいし、塗料の状態において添加してもよい。さらに通常の方法で作製したバックコート層にアミノ基含有化合物の溶解液を塗布して含浸させることにより含有させることもできる。この含浸法によりアミノ基含有化合物を含有させるときの含有量は、溶解液の濃度やグラビヤ等によるバックコート層面への溶解液の転写量を制御することにより制御することができる。

【0037】

いずれの方法においても、バックコート層 10 cm^2 当たり $1 \times 10^{-4} \sim 10 \text{ mg}$ になるように調整することが好ましい。アミノ基含有化合物の含有量が少ないと気化性防錆剤としての効果が少なく、多すぎると巻き取った状態で、特に高温で長時間保持したときテープの貼り付きが生じやすくなる。

【0038】

本発明の磁気記録媒体は、上記した窒化鉄系磁性粉末と結合剤とを溶剤中に分散混合した磁性塗料を、非磁性支持体上に塗布し乾燥させて、磁性層を形成することにより、作製できる。この場合、先に述べた同時重層塗布方式により非磁性支持体上に下塗層および磁性層を形成してもよいし、あるいは磁性層の形成に先立ち、非磁性支持体上に、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの非磁性粉末と、結合剤とを含有する下塗り塗料を塗布し乾燥させて下塗層を形成し、この上に磁性層を形成してもよい。さらに、この磁性層の形成面とは反対側となる非磁性支持体の他方面にバックコート層を形成して、このバックコート層に、上述した方法によりアミノ基含有化合物を含有させる。

【0039】

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体と、これの一方の面に形成された非磁性の下塗層と、この下塗層の上に形成された磁性層と、非磁性支持体の他方の面に形成されたバックコート層とからなる構成とするのが好ましい。これらの構成要素は特に限定されるものではなく、通常磁気記録媒体として使用されているものを使用することができる。これらの構成要素に使用される磁性粉末以外の結合剤、溶剤や研磨材などの素材や各構成要素の作製方法についても特に限定されるものではなく、通常使用されている素材や作製方法を使用できる。

【実施例1】

【0040】

(A) 窒化鉄系磁性粉末の製造：

表面にイットリウムとアルミニウムの酸化物層を形成したほぼ球状に近い平均粒子サイズが 20 nm のマグネタイト粒子を出発原料とした。この原料のイットリウムとアルミニウムの含有量は鉄に対して、それぞれ $1.2 \text{ 原子}\%$ と $9.8 \text{ 原子}\%$ であった。この原料粒子を水素気流中 450°C で2時間加熱還元して、イットリウムとアルミニウムを含有する鉄系

10

20

30

40

50

磁性粉末を得た。つぎに、水素ガスを流した状態で、約 1 時間かけて、150℃まで降温した。150℃に到達した状態で、ガスをアンモニアガスに切り替え、温度を150℃に保った状態で、30時間窒化処理を行った。その後、アンモニアガスを流した状態で、150℃から90℃まで降温し、90℃で、アンモニアガスから酸素と窒素の混合ガスに切り替え、2時間安定化処理を行った。

【0041】

ついで、混合ガスを流した状態で、90℃から40℃まで降温し、40℃で約10時間保持したのち、空気中に取り出してイットリウムとアルミニウムを含有する窒化鉄系磁性粉末を作製した。この磁性粉末は、X線回折より、 Fe_{16}N_2 を主相とする磁性粉末であることを確認した。

10

【0042】

さらに、高分解能分析透過電子顕微鏡で粒子形状を観察したところ、ほぼ球状の粒子で平均粒子サイズが18nmであることがわかった。また、この磁性粉末について、1270kA/m(16kOe)の磁界を印加して測定した飽和磁化は $135.2\text{ A m}^2/\text{kg}$ (105.8emu/g)、保磁力は219.7kA/m(2760エルステッド)であった。

【0043】

(B) 磁性塗料の作製：

上記(A)で作製したイットリウム・アルミニウム含有窒化鉄系磁性粉末を用いて、下記組成の磁性塗料を作製した。磁性塗料の作製にあたってはフリッチェ社製の遊星型ボールミルにより、ジルコニアビーズを用いて10時間分散させた。

20

【0044】

・ 窒化鉄系磁性粉末	80重量部
・ 塩化ビニルーヒドロキシプロピルアクリレート共重合樹脂 (含有 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基： 0.7×10^{-4} 当量/g)	10重量部
・ ポリエステルポリウレタン樹脂 (含有 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基： 1.0×10^{-4} 当量/g)	6重量部
・ メチルエチルケトン	133重量部
・ トルエン	100重量部

【0045】

(C) 下塗層用塗料の作製：

30

下記の下塗層用塗料成分をニーダで混練したのち、サンドミルで滞留時間を60分とした分散処理を行った。最後にポリイソシアネート6部を加え、攪拌ろ過して、下塗層用塗料を調製した。

【0046】

〈下塗層用塗料成分〉

・ 酸化チタン粉末 (粒子サイズ： $0.035\text{ }\mu\text{m}$)	70重量部
・ 酸化チタン粉末 (粒子サイズ： $0.1\text{ }\mu\text{m}$)	10重量部
・ カーボンブラック (粒子サイズ： $0.075\text{ }\mu\text{m}$)	20重量部
・ 塩化ビニル系共重合体 (含有 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基： 0.7×10^{-4} 当量/g)	10重量部
・ ポリエステルポリウレタン樹脂 (含有 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基： 1.0×10^{-4} 当量/g)	5重量部
・ メチルエチルケトン	130重量部
・ トルエン	80重量部
・ シクロヘキサノン	65重量部

40

【0047】

この下塗層用塗料を非磁性支持体である厚さ20 μm のPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム上に、乾燥およびカレンダー後の厚さが1 μm になるように形成した後、この下塗層上に、前述した磁性塗料を用いて磁性層を、強さが318.4kA/m(4000エルステッド)の磁界を印加しながら乾燥およびカレンダー後の厚さが0.3 μm になるよ

50

うに磁界配向塗布形成した。

【0048】

(D) バックコート塗料の作製：

つぎに、この非磁性支持体の磁性層の形成面とは反対面側に、バックコート塗料を、乾燥およびカレンダー処理後のバックコート層の厚さが700nmとなるように塗布し、乾燥した。バックコート塗料は、下記のバックコート塗料成分を、サンドミルで滞留時間45分で分散したのち、ポリイソシアネート8.5部を加え、攪拌・ろ過して調製したものである。なお、防錆剤としては、城北化学社製のアミノ基含有化合物（商品名；J V-C）を使用した。このアミノ基含有化合物（商品名；J V-C）の化学式は、 $C_{13}H_{28}O_2N_2$ である。

10

【0049】

〈バックコート塗料成分〉

・カーボンブラック（平均粒径：25nm）	41重量部
・硫酸バリウム	4重量部
・アミノ基含有化合物（城北化学社製、商品名；J V-C）	1重量部
・ポリウレタン樹脂（-SO ₃ Na基含有）	44重量部
・シクロヘキサノン	100重量部
・トルエン	100重量部
・メチルエチルケトン	100重量部

【0050】

20

以上のようにしてPETフィルムの一方の面に下塗層と磁性層を形成し、かつ他方の面にバックコート層を形成して磁気テープ原反とし、その後、この磁気テープ原反を所定幅（ここでは1/2インチ幅）にスリッティングして磁気テープ（磁気記録媒体）を作製した。

【0051】

〈防錆剤の抽出量の測定〉

このようにして得られた磁気テープにおいて、前記バックコート層用塗料に添加した防錆剤（アミノ基含有化合物）の当該テープ試料10cm²当たりの抽出量を、次のような方法により測定した。まず、得られた磁気テープから200cm²の面積に相当するテープ片を切り取り、その磁性層をTHF（テトラヒドロフラン）で除去したうえで試料とし、これを1cm四方程度に裁断して5mlの容器に詰め、これに抽出溶剤としてメチルアルコール1ccを加え、その状態で超音波装置を用いて超音波を1時間照射して防錆剤の抽出を行った。

30

【0052】

この時、超音波装置として、AS ONE社製のULTRASONIC CLEANER VS-150（周波数は50kHzで、出力は150W）を使用した。

【0053】

次いで、上記容器内の上澄み液（抽出された防錆剤を含んだメチルアルコール溶液、すなわち抽出液）をガスクロマトグラフィーで測定し、得られたピークと、予め作製した防錆剤の検量線から防錆剤の抽出量を算出して、この値をバックコート層10cm²当たりの抽出量に換算した。

40

【0054】

この方法で測定した防錆剤の抽出量は、バックコート層10cm²当たり 1.2×10^{-2} mgであった。

【実施例2】

【0055】

実施例1において、アミノ基含有化合物（防錆剤）の添加量を1重量部から4重量部に変更した以外は、実施例1と同様にバックコート層にアミノ基含有化合物を含有させた磁気テープを作製した。このときの防錆剤の抽出量は、バックコート層10cm²当たり 4.2×10^{-2} mgであった。

50

【実施例 3】

【0056】

実施例 1 において、バックコート層にアミノ基含有化合物（防錆剤）を含有させた塗膜をさらに 60℃で 24 時間キュア処理を行った。このときの防錆剤の抽出量は、バックコート層 10 cm² 当たり 1.0×10^{-2} mg であった。

【実施例 4】

【0057】

実施例 1 において、防錆剤として城北化学社製の J V - C に代えてアミノ基含有化合物である 5 - ニトロベンゾトリアゾールを 1 重量部添加した以外は、実施例 1 と同様にバックコート層に防錆剤を含有させた磁気テープを作製した。このときの防錆剤の抽出量は、バックコート層 10 cm² 当たり 1.8×10^{-2} mg であった。 10

【実施例 5】

【0058】

実施例 1 において、バックコート塗料成分を以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして非磁性支持体の下塗層、磁性層およびバックコート層を形成した。バックコート層の厚さは、実施例 1 と同様に乾燥およびカレンダー処理後の厚さが 700 nm となるようにした。即ち、防錆剤をあらかじめバックコート塗料に含有させることなくバックコート層を形成した。

【0059】

〈バックコート塗料成分〉

・カーボンブラック（平均粒径：25 nm）	41 重量部
・硫酸バリウム	4 重量部
・ポリウレタン樹脂（-SO ₃ Na 基含有）	44 重量部
・シクロヘキサノン	100 重量部
・トルエン	100 重量部
・メチルエチルケトン	100 重量部

【0060】

〈防錆剤含浸処理〉

次に防錆剤としてアミノ基含有化合物（城北化学社製、商品名；J V - C）をイソプロピルアルコール（IPA）中に 0.1 重量％溶解した。この防錆剤を溶解した IPA 溶液をグラビアロールを使って上述したバックコート層面に塗布することで、バックコート層に防錆剤を含浸させた磁気テープを作製した。このときの防錆剤の抽出量は、バックコート層 10 cm² 当たり 8×10^{-2} mg であった。なお、このときの防錆剤の塗布量は、グラビアロールの刻印の形状、凹部の体積により調整した。 30

【0061】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、バックコート層にアミノ基含有化合物を含有させなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして磁気テープを作製した。

【0062】

《特性の評価》

上記の各実施例および比較例で得られた磁気テープについて、これらの磁性層塗膜の特性を調べるために、長手方向の保磁力、角形比および飽和磁束密度を測定した。また腐食に対する安定性を評価するために、各磁気テープを約 500 m リールに巻いてパンケーキ状のものとし（以下、このようにして巻かれた状態の磁気テープを適宜「パンケーキ」という）、このパンケーキを、温度が 60℃、相対湿度が 90% の条件下で 1 週間保持したときの磁気特性の変化を調べた。その際、まず初期値を測定しておき、次に温度が 60℃、相対湿度が 90% で 1 週間保持後のパンケーキから 100 m 毎に 5 点サンプリングして、これらのサンプルの平均値を求め保持前後の変化を調べた。保磁力と角形比は絶対値で示し、飽和磁束密度は保持前の値に対する相対値で示した。これらの結果を表 1 に示す。

【0063】

【表 1】

	防錆剤の抽出量 (mg/10cm ²)	保磁力 (k A/m)		角形比		飽和磁束密度 (相対値)	
		初期値	保持後	初期値	保持後	初期値	保持後
実施例 1	1.2 × 10 ⁻²	282.6	277.0	0.84	0.84	100	96.8
実施例 2	4.2 × 10 ⁻²	282.6	278.6	0.84	0.84	100	97.1
実施例 3	1.0 × 10 ⁻²	272.2	271.0	0.83	0.83	100	97.8
実施例 4	1.8 × 10 ⁻²	282.6	273.3	0.84	0.84	100	95.1
実施例 5	8.0 × 10 ⁻²	282.6	272.8	0.84	0.83	100	94.2
比較例 1	—	278.6	253.1	0.84	0.77	100	88.6

【0064】

表 1 の結果から明らかなように、バックコート層に防錆剤を添加していない比較例 1 のテープにおいては、温度が 60℃、相対湿度が 90% の条件下で 1 週間保持すると、特に飽和磁束密度が著しく低下する。これに対して、バックコート層にアミノ基含有化合物を含有させた本発明実施例に係る磁気テープは、温度が 60℃、相対湿度が 90% の条件下で 1 週間保持しても磁気特性の変化はほとんど無く、極めて耐食性が良好なテープであることがわかる。なお、実施例 3 の磁気テープが、前記保持後の飽和磁束密度が最も高い値

10

20

30

40

50

を示すが、これはあらかじめ60℃でキュアーしたことにより、初期値が若干低下したため、相対的に保持後の値が高くなったためである。いずれにしても、本発明のアミノ基含有化合物をバックコート層に含有させたテープは、極めて耐食性の優れたテープであることがわかる。これはテープを高温高湿下に長時間保持しても、磁性層とバックコート層が接触しているために、バックコート層に含有させた防錆剤が気化して酸化性のガス等による磁性層中の磁性粉の腐食を防止しているためであると考えられる。

【0065】

以上のように、短波長特性において特に優れた特性を示す磁性粉末（ Fe_{16}N_2 相を少なくとも含む平均粒子サイズが5～50nmの粒状ないし楕円状の窒化鉄系の磁性粉末）を用い、さらにバックコート層に防錆剤を含有させることにより、優れた短波長記録特性と同時に化学的にも安定で優れた腐食耐性を示す信頼性の高い磁気テープ（磁気記録媒体）が得られることがわかる。

10

【0066】

なお、上記の実施例および比較例は本発明を塗布型の磁気テープについて適用した場合のものであるが、同様にして本発明は塗布型の磁気ディスクにも適用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 勇治

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5D006 BA04 BA10 CC02