

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3666688号

(P3666688)

(45) 発行日 平成17年6月29日(2005.6.29)

(24) 登録日 平成17年4月15日(2005.4.15)

(51) Int. Cl.⁷G 1 1 B 5/70
C 0 9 D 5/23

F I

G 1 1 B 5/70
C 0 9 D 5/23

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願平8-36631	(73) 特許権者	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地
(22) 出願日	平成8年2月23日(1996.2.23)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
(65) 公開番号	特開平9-231546	(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
(43) 公開日	平成9年9月5日(1997.9.5)	(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
審査請求日	平成14年10月9日(2002.10.9)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子
		(74) 代理人	100073874 弁理士 萩野 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非磁性支持体上に鉄を主体とした強磁性金属粉末と結合剤を含む磁性層を少なくとも1層設けた磁気記録媒体において、前記磁気記録媒体における、ベンゾヒドロキサム酸との鉄錯体形成量が $0 \sim 6.0 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ ($\text{ppm} / 1 \text{ g}$: 強磁性金属粉末 1 g に相当する磁気記録媒体あたりの鉄錯体中の鉄イオン重量濃度) であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】

前記磁性層に含有される強磁性金属粉末は、ベンゾヒドロキサム酸との鉄錯体形成量が $0 \sim 10 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ ($\text{ppm} / 1 \text{ g}$: 強磁性金属粉末 1 g あたりの鉄錯体中の鉄イオン重量濃度) であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

10

【請求項 3】

前記磁性層に含有される強磁性金属粉末は、水可溶性 Na が $0 \sim 100 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ ($\text{ppm} / 1 \text{ g}$: 強磁性金属粉末 1 g あたりの重量濃度)、水可溶性アルカリ土類が総和で $0 \sim 50 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ であることを特徴とする請求項 2 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】

前記磁性層に含有される強磁性金属粉末が、Co を含有した強磁性金属粉末であることを特徴とする請求項 2 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 5】

前記磁性層に含有される強磁性金属粉末が、少なくとも Al を焼結防止剤として含有し

20

ていることを特徴とする請求項4に記載の磁気記録媒体。

【請求項6】

非磁性支持体上に非磁性粉末と結合剤を含む非磁性層とその上に鉄を主体とした強磁性金属粉末と結合剤を含む磁性層を設けた少なくとも2層以上の複数の層を有する磁気記録媒体において、前記非磁性層に含有される前記非磁性粉末は、ベンゾヒドロキサム酸との鉄錯体形成量が0～10ppm/1g(ppm/1g：非磁性粉末1gあたりの鉄錯体中の鉄イオン重量濃度)、水可溶性Naが0～150ppm/1g(ppm/1g：非磁性粉末1gあたりの重量濃度)、水可溶性アルカリ土類が総和で0～50ppm/1g(ppm/1g：非磁性粉末1gあたりの重量濃度)であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項7】

前記非磁性層中に含む前記非磁性粉末が針状 Fe_2O_3 であることを特徴とする請求項6に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は磁気テープ等の磁気記録媒体に関し、特に強磁性粉末や結合剤を主体とする磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成した塗布型の磁気記録媒体に関連し各種環境下で使用された時、走行性が安定した磁気記録媒体に関連する。

【0002】

【従来の技術】

磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピュータ用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。

【0003】

そして、機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に関しては、記録密度、信頼性、耐久性をより一層向上させることが常に望まれてきた。

例えば、オーディオ、ビデオ用途にあっては、音質及び画質の向上を実現するデジタル記録方式の実用化、ハイビジョンTVに対応した録画方式の開発に対応するために、従来のシステムよりも一層、短波長信号の記録再生ができかつヘッドと媒体の相対速度が大きくなっても信頼性、耐久性が優れた磁気記録媒体が要求されるようになってきている。またコンピュータ用途も増大するデータ量を保存するために大容量のデジタル記録媒体が開発されることが望まれている。

塗布型の磁気記録媒体の高密度記録化のために、従来より使用されていた磁性酸化鉄粉末に代わり、鉄又は鉄を主体とする合金磁性粉末を使用したり、磁性粉末の微細化等磁性体の改良及びその充填性と配向性を改良して磁性層の磁気特性を改良すること、強磁性粉末の分散性を向上させること、磁性層の表面性を高めること等の観点から種々の方法が検討され提案されてきた。

例えば、磁気特性を高めるために強磁性粉末に強磁性金属粉末や六方晶系フェライトを使用する方法が特開昭58-122623号公報、特開昭61-74137号公報、特公昭62-49656号公報、特公昭60-50323号公報、米国特許4629653号、米国特許4666770号、米国特許4543198号等に開示されている。

【0004】

また、強磁性粉末の分散性を高めるために、種々の界面活性剤(例えば特開昭52-156606号公報、特開昭53-15803号公報、特開昭53-116114号公報等に開示されている。)を用いたり、種々の反応性のカップリング剤(例えば、特開昭49-59608号公報、特開昭56-58135号公報、特公昭62-28489号公報等に開示されている。)を用いることが提案されている。

更に、磁性層の表面性を改良するために、塗布、乾燥後の磁性層の表面形成処理方法を改

10

20

30

40

50

良する方法（例えば、特公昭60-44725号公報に開示されている。）が提案されている。

【0005】

機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等が実現されるにつれて、磁気記録媒体が使用される環境は従来よりも拡大しており各種環境で使用および保管された時通常の環境で使用する場合と同等の安定した走行性が必要である。非磁性支持体上に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層及び強磁性金属粉末と結合剤を主体とする磁性層が該非磁性層の上層にある少なくとも2層以上の複数の層を設けた磁気記録媒体は、原理的に自己減磁が少なくかつ表面粗さが小さいのでスペーシングロスが少ない高性能な磁気記録媒体である。しかしながら、上層に使用される強磁性金属粉末及び下層に使用する非磁性粉末の表面特性、含有不純物により高温高湿条件下で保存後走行させると摩擦係数が増加し、極端な場合は張り付き現象が発生し走行停止することがわかった。

10

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、走行性、耐久性、保存性等の実用特性が優れた非磁性支持体上に磁性層を形成させた磁気記録媒体を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は以下の構成からなる。

20

1. 非磁性支持体上に鉄を主体とした強磁性金属粉末と結合剤を含む磁性層を少なくとも1層設けた磁気記録媒体において、前記磁気記録媒体における、ベンゾヒドロキサム酸との鉄錯体形成量が $0 \sim 6.0 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ ($\text{ppm} / 1 \text{ g}$: 強磁性金属粉末1gに相当する磁気記録媒体あたりの鉄錯体中の鉄イオン重量濃度)であることを特徴とする磁気記録媒体。

2. 前記磁性層に含有される強磁性金属粉末は、ベンゾヒドロキサム酸との鉄錯体形成量が $0 \sim 10 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ ($\text{ppm} / 1 \text{ g}$: 強磁性金属粉末1gあたりの鉄錯体中の鉄イオン重量濃度)であることを特徴とする前記1記載の磁気記録媒体。

3. 前記磁性層に含有される強磁性金属粉末は、水可溶性Naが $0 \sim 100 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ ($\text{ppm} / 1 \text{ g}$: 強磁性金属粉末1gあたりの重量濃度)、水可溶性アルカリ土類が総和で $0 \sim 50 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ であることを特徴とする前記2記載の磁気記録媒体。

30

4. 前記磁性層に含有される強磁性金属粉末が、Coを含有した強磁性金属粉末であることを特徴とする前記2に記載の磁気記録媒体。

5. 前記磁性層に含有される強磁性金属粉末が、少なくともAlを焼結防止剤として含有していることを特徴とする前記4に記載の磁気記録媒体。

6. 非磁性支持体上に非磁性粉末と結合剤を含む非磁性層とその上に鉄を主体とした強磁性金属粉末と結合剤を含む磁性層を設けた少なくとも2層以上の複数の層を有する磁気記録媒体において、前記非磁性層に含有される前記非磁性粉末は、ベンゾヒドロキサム酸との鉄錯体形成量が $0 \sim 10 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ ($\text{ppm} / 1 \text{ g}$: 非磁性粉末1gあたりの鉄錯体中の鉄イオン重量濃度)、水可溶性Naが $0 \sim 150 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ ($\text{ppm} / 1 \text{ g}$: 非磁性粉末1gあたりの重量濃度)、水可溶性アルカリ土類が総和で $0 \sim 50 \text{ ppm} / 1 \text{ g}$ ($\text{ppm} / 1 \text{ g}$: 非磁性粉末1gあたりの重量濃度)であることを特徴とする磁気記録媒体。

40

7. 前記非磁性層中に含む前記非磁性粉末が針状 Fe_2O_3 であることを特徴とする前記6に記載の磁気記録媒体。

発明者らは、特に非磁性支持体上に2層以上の塗布層を形成させるとき磁性層に使用する強磁性金属粉末と下層に使用する非磁性粉末の表面特性、不純物に着目して組み合わせを変化させて、走行性、耐久性、保存性等の実用特性に優れた磁気記録媒体を製造することを鋭意研究した。磁気テープを60、90%RHに1週間テープを保存し、テープ表面に存在する物質を集積させ分析を試みた。その結果、潤滑剤の他に脂肪酸鉄を検出したの

50

で、モデル的に脂肪酸鉄をガイドポ - ルに塗布し摩擦係数を測定すると顕著に摩擦係数が増大した。つまり、従来着目し改良を進めてきた磁性体及び非磁性粉体に含有されている水可溶性Na、アルカリ土類を減少するだけでは保存性を改良することが不十分であり、磁性層内で脂肪酸と反応する鉄イオンを減少させる必要があることを見いだした。強磁性金属粉末の各構成元素につき着目する必要があると考えられるが、とりあえず主成分の鉄イオンに着目した。すなわち強磁性金属粉末及び下層用非磁性粉末中の脂肪酸と反応する鉄イオン量と保存性の関係を着目して、特定の鉄イオン量以下とすることで保存性を改良できることを見だし、本発明を成し遂げたのである。

強磁性金属粉末及び下層用非磁性粉末中の脂肪酸と反応する鉄イオン量を定量評価するための手段を検討した結果、鉄イオンがベンゾヒドロキサム酸と錯体（以下、単に「鉄錯体」ともいう）を形成し440nm付近に吸収をもつことがわかった。鉄錯体量と吸光度の検量線を作成し、生成した鉄錯体量から鉄イオンを定量することができた。この鉄イオン量を鉄錯体形成量という。

本発明における鉄錯体形成量の測定は、以下の通りである。

(1) 磁気記録媒体における鉄錯体形成量：請求項1に対応

作製した磁気記録媒体（8mmテープで7.94m、1/2インチでは5.0m）を精製したベンゾヒドロキサム酸のエタノ - ル溶液0.05モル/l（以下、Mと記す）50mlに浸漬し25℃で20時間保持後、溶液を濾過し濾液の吸光度を測定し、検量線より強磁性金属粉末1gに相当する磁気記録媒体あたりの鉄錯体形成量（ppm/1gと記す。ここで、ppm/1g = 強磁性金属粉末1gに相当する磁気記録媒体あたりの鉄錯体中の鉄イオン重量濃度である。）を算出する。尚、強磁性金属粉末1gに相当する磁気記録媒体あたりとは、強磁性金属粉末1gによって形成される磁性層の占める領域に1対1に対応する磁気記録媒体の領域当たりの意味であり、磁気記録媒体が磁性層と非磁性層とで構成された場合も同様である。従って、磁気記録媒体が磁性層と非磁性層とで構成された場合は、この磁気記録媒体の鉄錯体形成量は非磁性層からの鉄錯体形成量の寄与を包含することになる。

(2) 磁性層に含まれる強磁性金属粉末における鉄錯体形成量：請求項2に対応

原料の強磁性金属粉末2gを精製したベンゾヒドロキサム酸のエタノ - ル溶液0.05M 50mlに浸漬し25℃で20時間保持後、溶液を濾過し濾液の吸光度を測定し、検量線より強磁性金属粉末1gあたりの鉄錯体形成量（ppm/1gと記す。ここで、ppm/1g = 強磁性金属粉末1gあたりの鉄錯体中の鉄イオン重量濃度である。）を算出する。

(3) 非磁性層に含まれる非磁性粉末における鉄錯体形成量：請求項6に対応

原料の非磁性粉末を用いる以外は前記(2)と同様である。

強磁性金属粉末の場合、反応温度を高くすること、時間を長くすることにより鉄錯体形成量は増加することが認められた。本発明では鉄錯体形成量の測定は25℃、20時間反応させる条件を採用した。

ここで保存性とは磁気テープを60%、90%RHに1週間テープを保存しその前後の摩擦係数の変化をいう。変化が小さい時、保存性が良好である。摩擦係数が大きく増加したり、はりつき現象を生じた場合は保存性が悪い。保存性に関しさらに詳細に好ましい範囲を検討したところ、強磁性金属粉末1g相当の磁気記録媒体の鉄錯体形成量を0~6ppm/1g、好ましくは、0.0~5.0ppm/1g、更に好ましくは0.0~4.0ppm/1gに抑制するか、あるいは原料の強磁性金属粉末または非磁性粉末の鉄錯体形成量を0~10ppm/1g、好ましくは、0.0~8.5ppm/1g、更に好ましくは0.0~6.0ppm/1gにすることにより保存性が改善されることを見いだした。

また、強磁性金属粉末として、水可溶性Naが0~100ppm/1g、好ましくは、0~60ppm/1g、水可溶性アルカリ土類が総和で0~50ppm/1g、好ましくは、0~40ppm/1gであるものを用いることにより脂肪酸塩の生成を抑制し、出力やC/N等の電磁変換特性の悪化もなく、優れた保存性を有した磁気記録媒体を提供できる。

10

20

30

40

50

一方、保存性に関し非磁性層に含まれる非磁性粉末につき検討したところ、鉄を含有しない物質では水可溶性のアルカリ金属（主としてNa）や水可溶性のアルカリ土類が少ないことが好ましいことがわかっていった。下層に使用する非磁性粉末、特に非磁性鉄化合物粉末の場合は、水可溶性Naが0～150ppm/1g、好ましくは、0～100ppm/1g、水可溶性アルカリ土類が総和で0～50ppm/1g、好ましくは、0～40ppm/1gであり、非磁性粉末の鉄錯体形成量が0～10ppm/1g（ppm/1g：非磁性粉末1gあたりの鉄錯体中の鉄イオン重量濃度）、好ましくは、0～6.0ppm/1gのとき、上層に水可溶性不純物が少なくベンゾヒドロキサム酸と鉄錯体を形成する鉄イオンが少ない強磁性金属粉末を使用した磁気記録媒体は、走行性、耐久性、保存性等の実用特性の中で特に保存性に優れた磁気記録媒体が得られる。

10

本発明において、磁気記録媒体、強磁性金属粉末または非磁性粉末の各鉄錯体形成量を本発明範囲に制御する方法は、特に限定されるものではなく任意の方法が採用できるものである。

本発明者は、鉄錯体形成量を減少させるため、各種要因を検討した。その結果、強磁性金属粉末の金属組成としては鉄単体よりも鉄-Co合金とすること、焼結防止剤としては少なくともAlを含有することが好ましく、Al量が多い方が生成する鉄錯体形成量が少ないことがわかった。AlとYを併用することも鉄錯体形成量を減少させるために効果があることが判明した。非磁性粉末、中でもFe₂O₃等の非磁性鉄化合物粉末の鉄錯体形成量を0～10ppm/1gとするには、得られたFe₂O₃を充分水洗し、硫酸イオン、リン酸イオン等を除去することが有効である。さらにアルカリで洗浄することで表面の硫酸イオン、リン酸イオンを除去後、水洗し、Fe₂O₃のpHを中性からアルカリ性にするのが好ましい。Fe₂O₃をAl化合物および/またはSi化合物で表面処理することも鉄錯体形成量の低減に効果が認められた。Al化合物および/またはSi化合物の表面処理を行いつつpHを中性からアルカリ性にするのが好ましい。Al化合物および/またはSi化合物による表面処理は塩基性点を制御するので樹脂で分散した時の分散性を改良するだけでなく、吸着脂肪酸量を制御し、最終的には磁気記録媒体表面の遊離脂肪酸量を決定する。アルカリ側にしたとき鉄錯体形成量が減少する理由は明確ではないが、Fe(OH)₃の溶解度はpHが増加するとともに減少するので鉄錯体形成量が減少するのではないかと考えている。またアルカリ土類はpHが高いと水に溶出しにくくなるのでこの観点からも好ましい方向である。Fe₂O₃のpHは、JIS-A法で測定したpH

20

30

が6.0～1.0であることが好ましく、pH6.5～9.5が更に好ましい。すなわち、本発明は磁気記録媒体の鉄錯体形成量を0～6.0ppm/1gとするか、上層に使用する強磁性金属粉末と下層に使用する非磁性粉末の鉄錯体形成量を0～10ppm/1gとし、かつ水可溶性Na量、水可溶性アルカリ土類量を特定量以下とすることにより、脂肪酸鉄、脂肪酸Ca塩、脂肪酸Mg塩、脂肪酸Na塩等の析出を防止し、出力やC/Nなどの電磁変換特性の劣化もなく、すぐれた保存性、低い摩擦係数が得られるのである。

本発明において強磁性金属粉末または非磁性粉末の水可溶性Na量、水可溶性アルカリ土類量は、強磁性金属粉末または非磁性粉末5gを蒸留水100mlに加え1時間攪拌抽出し、上澄みを濾過した濾液を使用し、Naは原子吸光法、アルカリ土類はICP（誘導結合プラズマ）で測定した値を指し、ppm/1g（強磁性金属粉末または非磁性粉末1g当たりの重量濃度。）で表したものである。

40

【0008】

磁気記録媒体を複層構造とした場合、下層は表面粗さが小さいことが必須の要件であるので、使用する非磁性粉末は必然的に微細粒子を使用する。非磁性粉末のなか、特に無機物粒子は微細になるに従い表面の触媒活性が増加すると懸念されるのでその対策として、例えば酸化チタンの微粒子は光触媒作用を低減させるために、Al、Fe等3価のイオンを固溶させさらにアルミナ、シリカ・アルミナ等で表面処理することが知られている。また針状Fe₂O₃をAl化合物、Al-Si化合物、Al-P化合物、Al-Ti化合物、Al-Ni化合物、Al-Zn化合物で表面処理することが特開平6-60362号公

50

報に提案されている。

非磁性粉末のpHは、非磁性粉末の組成、微量不純物、表面処理条件(種類、処理量など)により変化する。具体的には非磁性粉末をアルカリ性懸濁液とし加熱(例えば60~200)したり、無機物で表面処理すること、両者を併用したりしてpHを6~10とすることができる。また走行性の観点からは、磁気テープ表面に遊離した潤滑剤の量を制御して存在させる必要があることが知られている。保存性を良化するためには、鉄錯体形成量が少なく高pHが有利であるが、非磁性粉末のpHが高すぎると脂肪酸が非磁性粉末に吸着する量が増加し、磁気記録媒体処方中の脂肪酸が増大し、脂肪酸の遊離量が減少するので摩擦係数が高くなり走行性が劣化する。摩擦係数を制御するために脂肪酸よりも吸着力が強い酸性の官能基をもつ有機物で分散前に処理し、遊離の脂肪酸を増加させると、摩擦係数が小さくなりかつ保存性も良好である。脂肪酸よりも吸着力が強い酸性の官能基をもつ有機物としては、有機リン酸化合物、有機フォスホン酸化合物、有機スルホン酸化合物、有機ヒドロキサム酸化合物などが好適である。このような有機物は、非磁性粉末100重量部に対し、通常、0.5~6.0重量部、好ましくは、1.0~5.0重量部用いられる。

10

【0009】

非磁性粉末は、非磁性粉末の鉄錯体形成量、および、好ましくは、pHが上記の範囲であれば単独または組合せて使用される。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.01~2μmが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。使用する結合剤樹脂との相互作用を大きくし分散性を改良するために、使用する非磁性粉末が表面処理されていてもよい。表面処理物としては、Al塩、Si塩、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナなどの無機物による処理でも、カップリング剤、例えば、末端に官能基をもつシランカップリング剤、チタンカップリング剤等による処理でもよい。タップ密度は0.3~1.5g/cc、含水率は0.2~5重量%、比表面積は5~1000m²/gが好ましい。前記非磁性粉末の形状は針状、球状、サイコロ状、板状のいずれでも良い。また、本発明で使用される非磁性粉末の素材としては、特に制限はなく従来公知のものが挙げられ、具体的にはFe₂O₃や二酸化チタン等の無機化合物の他、有機化合物が挙げられる。

20

【0010】

本発明の磁性層中に使用されるFeを主体とした強磁性金属粉末の組成としては上記鉄錯体形成量、好ましくは、更に水可溶性Na量、および水可溶性アルカリ土類量を満足するものであれば特に制限はない。本発明においては、高記録密度媒体に使用されるものが好ましく、Feは強磁性金属粉末の55原子%以上、好ましくは、60~95原子%であり、併用され得る元素としては、NiまたはCo等が好ましい。

30

本発明において、Coは鉄錯体形成量の制御に寄与する他、sを大きくしかつ緻密で薄い酸化膜を形成することができるので特に好ましい。Coの含有量はFe原子に対し5~50原子%が好ましく、より好ましくは10~45原子%で、最も好ましいのは15~45%である。また、Niは通常、0~10原子%用いられ、還元促進効果がある。Coは一部を原料中にドープし次に必要量を表面に被着し原料に添加し、還元により合金化することが知られている。

40

本発明で使用できる上記の強磁性金属粉末には、Fe原子に対し総和で通常、20原子%以下、好ましくは、7~20原子%の割合でAl及びSi、S、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Sr、W、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Mn、Zn、Sr、B、Ca、Mgなどの原子を含んでもかまわない。本発明で使用できるAlは、Feに対し通常、5~20原子%、好ましくは、6~15原子%であり、Alが多いほうが鉄イオン量を減少させる効果がある。AlとYを併用することも高い効果を示す。Yは、Feに対し通常、2~10原子%、好ましくは、4~9原子%である。また、これらの元素は出発原料の形状制御の他に、粒子間の焼結防止と還元の促進及び還元した強磁性金属粉末の形状と粒子表面の凹凸制御に効果がある。特にAlは少なくとも焼結防止剤として含有されていることが好ましい。水可溶性N

50

aが0～150ppm/1g、水可溶性アルカリ土類が総和で0～50ppm/1gの強磁性金属粉末または非磁性粉末を得るための方法には、特に制限はないが、基本的には、該元素を含まないか含有量の少ない原料を選択使用するか、非磁性粉末および強磁性金属粉末調製過程における各反応系において混入する該元素を洗浄等により適宜除去する工程を設けるか、あるいは該元素が生成しないような反応系を採用すればよい。

例えば、ゲ-タイト等の製造方法を選択すること又イオン交換法により各種生成反応系に含有するNa塩をCa塩に置換すること、その後蒸留水で洗浄することによりCa塩も減少させ、最終的にCa量もNa量も減少させる方法が挙げられる。また、ゲ-タイトを脱水しFe₂O₃とし再度水洗することも有効であり、この時も先に述べたイオン交換法を使用することができる。本発明に使用される強磁性金属粉末は、このようなFe₂O₃を適宜焼結防止処理し、次いで還元することにより得ることができる。

10

【0011】

よく知られているように強磁性金属粉末は徐酸化処理により、化学的に安定にするためにその粒子表面に酸化被膜を形成せしめられる。強磁性金属粉末は、少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。徐酸化の時に使用するガス中に炭酸ガスが含有されていると、強磁性金属粉末表面の塩基性点に吸着するので、このような炭酸ガスが含まれていてもよい。

磁気記録媒体、特に磁気テープの表面粗さを小さくするために、強磁性金属粉末の長軸長が0.04～0.15μm、より好ましくは0.05～0.12μm、針状比が4～10であって、より好ましくは4～8であることが望ましい。強磁性金属粉末粒子中の結晶を観察した時、単結晶で形成された粒子の全粒子に対する割合を結晶率と定義すると結晶率が30～100%が好ましく、より好ましくは35～100%である。

20

本発明の強磁性金属微粉末の飽和磁化は125emu/g以上が好ましく、さらに好ましくは130emu/g～160emu/gである。還元直後に特開昭61-52327号公報、特開平7-94310号公報に記載の化合物や各種置換基をもつカップリング剤で処理した後、徐酸化することも強磁性金属粉末の飽和磁化を高めることができるので有効である。強磁性金属粉末の抗磁力は1800～30000e(エルステッド)が好ましく、更に好ましくは1900～28000eである。

また、強磁性金属粉末には後述する分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行うこともできる。具体的には、特公昭44-14090号公報、特公昭45-18372号公報、特公昭47-22062号公報、特公昭47-22513号公報、特公昭46-28466号公報、特公昭46-38755号公報、特公昭47-4286号公報、特公昭47-12422号公報、特公昭47-17284号公報、特公昭47-18509号公報、特公昭47-18573号公報、特公昭39-10307号公報、特公昭48-39639号公報、米国特許3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

30

【0012】

強磁性金属粉末の含水率は0.01～2重量%とするのが望ましい。後述する結合剤の種類によって強磁性金属粉末の含水率は最適化するのが望ましい。

40

強磁性金属粉末は、タップ密度は0.2～0.8g/ccが望ましい。0.8g/cc以上であると磁性体を徐酸化するとき均一に徐酸化されないのでメタル粉を安全にハンドリングのすることが困難であったり、得られたテープ等の磁化が経時で減少する。0.2cc/g以下では分散が不十分になりやすい。

【0013】

本発明の磁気記録媒体における磁性層の結合剤樹脂は、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用できる。

熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100～150、数平均分子量が1000～200000、好ましくは10000～100000、重合度が約50～1000程度のものである。このような結合剤樹脂としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコ

50

-ル、マレイン酸、アクリリ酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【0014】

前記の結合剤樹脂に、より優れた強磁性金属粉末の分散効果と磁性層の耐久性を得るためには必要に応じ、 COOM 、 SO_3M 、 OSO_3M 、 $\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、 OH 、 NR_2 、 N^+R_3 (Rは炭化水素基)、エポキシ基、 SH 、 CN 、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gである。

本発明の磁気記録媒体に用いられる結合剤樹脂は、強磁性金属粉末に対し、5～50重量%の範囲、好ましくは10～30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～100重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～50重量%、ポリイソシアネートは2～100重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0015】

また、磁性層の強磁性金属粉末の充填度は、使用した強磁性金属粉末の最大飽和磁化量s及び最大磁束密度 B_m から計算でき($B_m/4s$)となり、本発明においてはその値は、望ましくは1.7g/cc以上であり、更に望ましくは1.9g/cc以上、最も好ましくは2.1g/cc以上である。

本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 100$ 、破断伸びが100～2000%、破断応力は $0.05 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ 、降伏点は $0.05 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ が好ましい。

【0016】

本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せでもちいることができる。

【0017】

本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、通常、潤滑剤、研磨剤、分散剤、帯電防止剤、可塑剤、防黴剤などを始めとする種々の機能を有する素材をその目的に応じて含有させる。

本発明の磁性層に使用する潤滑剤としては、ジアルキルポリシロキサン(アルキルは炭素数1～5個)、ジアルコキシポリシロキサン(アルコキシは炭素数1～4個)、モノアルキルモノアルコキシポリシロキサン(アルキルは炭素数1～5個、アルコキシは炭素数1～4個)、フェニルポリシロキサン、フロロアルキルポリシロキサン(アルキルは炭素数

10

20

30

40

50

1 ~ 5 個) などのシリコンオイル; グラファイト等の導電性微粉末; 二硫化モリブデン、二硫化タングステン、窒化ほう素、弗化黒鉛などの無機粉末; ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン塩化ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック微粉末; - オレフィン重合体; 脂肪酸、例えば、常温で固体の飽和脂肪酸(炭素数 10 から 22); 常温で液状の不飽和脂肪族炭化水素(n - オレフィン二重結合が末端の炭素に結合した化合物、炭素数約 20); 炭素数 12 ~ 20 個の一塩基性脂肪酸と炭素数 3 ~ 12 個の一価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、ポリグリコール、アルキル燐酸エステル、フッ素アルコール、フルオロカーボン類等が使用できる。

【0018】

上記の中でも飽和脂肪酸と脂肪酸エステルが好ましく、両者を併用することがより好ましい。脂肪酸エステルの原料となるアルコールとしてはエタノール、ブタノール、フェノール、ベンジルアルコール、2 - メチルブチルアルコール、2 - ヘキシルデシルアルコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、sec - ブチルアルコール等のモノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ソルビタン誘導体等の多価アルコールが挙げられる。同じく脂肪酸としては酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、2 - エチルヘキサ酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、アラキシン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸等の脂肪族カルボン酸またはこれらの混合物が挙げられる。

脂肪酸エステルとしての具体例は、ブチルステアレート、sec - ブチルステアレート、イソプロピルステアレート、ブチルオレート、アミルステアレート、3 - メチルブチルステアレート、2 - エチルヘキシルステアレート、2 - ヘキシルデシルステアレート、ブチルパルミテート、2 - エチルヘキシルミリスチン酸、ブチルステアレートとブチルパルミテートの混合物、ブトキシエチルステアレート、2 - ブトキシ - 1 - プロピルステアレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルをステアリン酸でエステル化したもの、ジエチレングリコールジパルミテート、ヘキサメチレンジオールをミリスチン酸でアシル化してジオールとしたもの、グリセリンのオレート等の種々のエステル化合物を挙げることができる。

【0019】

さらに、磁気記録媒体を高湿度下で使用するときしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐/直鎖、シス/トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされる。

これらの潤滑剤は結合剤 100 重量部に対して 0.2 ~ 2.0 重量部の範囲で添加される。特に、脂肪酸は、強磁性金属粉末および/または非磁性粉末 100 重量部に対し、通常、0.1 ~ 2.0 重量部、好ましくは、0.3 ~ 1.5 重量部用いられ、脂肪酸エステルは、強磁性金属粉末および/または非磁性粉末(下層用) 100 重量部に対し、通常、0.5 ~ 3.0 重量部、好ましくは、0.7 ~ 2.5 重量部用いられる。

【0020】

本発明の磁性層に用いられる研磨剤としては、一般に使用される材料で、アルミナ、溶融アルミナ、コランダム、人造コランダム、炭化珪素、酸化クロム(Cr_2O_3)、ダイヤモンド、人造ダイヤモンド、ザクロ石、エメリー(主成分: コランダムと磁鉄鉱)、 Fe_2O_3 等が使用される。これらの研磨剤はモース硬度が 6 以上である。具体的な例としては住友化学社製、AKP - 10、AKP - 12、AKP - 15、AKP - 20、AKP - 30、AKP - 50、AKP - 80、AKP - 100、AKP - 1520、AKP - 1500、HIT - 50、HIT60A、HIT70、HIT80、HIT82、HIT - 100、日本化学工業社製、G5、G7、S - 1、酸化クロム K、上村工業社製 UB40B、不二見研磨剤社製 WA8000、WA10000、戸田工業社製 TF100、TF140、TF180 などが上げられる。平均粒子径が 0.05 ~ 3 μm の大きさのものが効果があり、好ましくは 0.05 ~ 1.0 μm である。

これら研磨剤の合計量は強磁性金属粉末100重量部に対して1~20重量部、望ましくは1~15重量部の範囲で添加される。1重量部より少ないと十分な耐久性が得られず、20重量部より多すぎると表面性、充填度が劣化する。これら研磨剤は、あらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。

【0021】

本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、前記の他に帯電防止剤として導電性粒子を含有することもできる。しかしながら複層構造の場合は最上層の飽和磁束密度を最大限に増加させるためにはできるだけ最上層への添加は少なくし、最上層以外の塗布層に添加するのが好ましい。帯電防止剤としては特に、カーボンブラックを添加することは、磁気記録媒体全体の表面電気抵抗を下げる点で好ましい。本発明に使用できるカーボンブラックはゴム用ファ-ネス、ゴム用サ-マル、カラ-用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。比表面積は5~500m²/g、DBP吸油量は10~1500ml/100g、粒子径は5μm~300μm、pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭力-ボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化学工業社製、#3950B、#3250B、#2700、#2650、#2600、#2400B、#2300、#900、#1000、#95、#30、#40、#10B、MA230、MA220、MA77、コロムビアカ-ボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、ライオンアグゾ社製ケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックECDJ-500、ケッチェンブラックECDJ-600などが挙げなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、カーボンブラックを酸化処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。磁性層にカーボンブラックを使用する場合は強磁性金属粉末に対する量は0.1~30重量%でもちいることが好ましい。さらに非磁性層には全非磁性粉末に対し3~20重量%含有させることが好ましい。

一般的にカーボンブラックは帯電防止剤としてだけでなく、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは、その種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0022】

本発明の磁気記録媒体の層構成は、非磁性支持体上に少なくとも磁性層を1層設けたものであれば、特に制限はない。例えば、磁性層と非磁性支持体の間に非磁性層を設けたもの、磁性層或いは更に非磁性層を2層以上で構成したもの等が挙げられる。

本発明においては、非磁性支持体上に2層以上の塗布層を形成させることが高記録密度の磁気記録媒体を製造する上で有効であり、同時塗布方式は超薄層の磁性層を作り出すことができるので特に優れている。塗布層を2層以上設けた場合、非磁性支持体に近い方から下層、上層ともいう。その同時塗布方式としてウェット・オン・ウェット方式の具体的な方法としては、

(1) 磁性塗料で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置によりまず下層を塗布し、その層がまだ湿潤状態にあるうちに、例えば、特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報及び特開平2-265672号公報に開示されている非磁性支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報及び特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵した塗布ヘッドに

10

20

30

40

50

より、下層の塗布液及び上層の塗布液をほぼ同時に塗布する方法、

(3) 特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により、上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法、等が挙げられる。ウェット・オン・ウェット方式で上層が磁性層、下層が非磁性層を塗布する場合、磁性層用塗布液と非磁性層用塗布液の流動特性はできるだけ近い方が、塗布された磁性層と非磁性層の界面の乱れがなく厚さが均一な厚み変動の少ない磁性層を得ることができる。塗布液の流動特性は、塗布液中の粉末粒子と結合剤樹脂の組み合わせに強く依存するので、特に、非磁性層に使用する非磁性粉末の選択に留意する必要がある。

【0023】

本磁気記録媒体の非磁性支持体は、通常1~100 μm 、テープ用として望ましくは3~20 μm 、フレキシブルディスク媒体用としては40~80 μm 、非磁性層としては、0.5~10 μm である。磁性層は、通常0.05~2.5 μm 、好ましくは0.05~2.0 μm 、更に好ましくは0.10~1.0 μm である。また、前記磁性層及び前記非磁性層以外の他の層を目的に応じて形成することもできる。例えば、非磁性支持体と下層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。この厚みは0.01~2 μm 、好ましくは0.05~0.5 μm である。また、非磁性支持体性の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~2 μm 、好ましくは0.3~1.0 μm である。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。円盤状磁気記録媒体の場合、片面もしくは両面に上記層構成を設けることができる。

【0024】

本発明で使用される非磁性支持体には特に制限はなく、通常使用されているものを用いることができる。非磁性支持体を形成する素材の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、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、ポリイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン等の各種合成樹脂のフィルム、およびアルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を挙げることができる。

【0025】

本発明の目的を有効に達成するには、非磁性支持体の表面粗さは、中心線平均表面粗さ R_a (カットオフ値0.25mm)で0.03 μm 以下、望ましくは0.02 μm 以下、さらに望ましくは0.01 μm 以下である。また、これらの非磁性支持体は単に前記中心線平均表面粗さが小さいだけでなく、1 μm 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさや量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーの一例としては、Ca、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末があげられる。本発明に用いられる非磁性支持体のウェブ走行方向のF-5値は好ましくは5~50 Kg/mm^2 、ウェブ幅方向のF-5値は好ましくは3~30 Kg/mm^2 であり、ウェブ長手方向のF-5値がウェブ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

また、支持体のウェブ走行方向および幅方向の100、30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに望ましくは1.5%以下、80、30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100 Kg/mm^2 、弾性率は100~2000 Kg/mm^2 が望ましい。

【0026】

本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、ク

10

20

30

40

50

ロールベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素類、N, N - ジメチルホルムアミド、ヘキサン等が使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば磁性層と非磁性層でその種類、量を変えてもかまわない。下層に揮発性の高い溶媒をもちい表面性を向上させる、下層に表面張力の高い溶媒(シクロヘキサノン、ジオキサノンなど)を用い塗布の安定性をあげる、上層の溶解性パラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるがこれらの例に限られたものではないことは無論である。

10

【0027】

本発明の磁気記録媒体は、前記強磁性金属粉末と結合剤樹脂、及び必要ならば他の添加剤と共に有機溶媒を用いて混練分散し、磁性塗料を非磁性支持体上に塗布し、必要に応じて配向、乾燥して得られる。

本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要な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段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性金属粉末、結合剤、カボンブラック、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。

20

磁性塗料の混練分散に当たっては各種の混練機が使用される。例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグラインダー、ゼグバリ(Szegvari)、アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速衝撃ミル、ディスペー、ニーダー、高速ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機などを用いることができる。

非磁性塗料も磁性塗料に準じて調製することができる。

【0028】

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を一部の工程として用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニダや加圧ニダなど強い混練力をもつものを使用することにより更に本発明の磁気記録媒体の高い出力、C/Nを得ることができる。連続ニダまたは加圧ニダを用いる場合は強磁性金属粉末と結合剤のすべてまたはその一部(ただし全結合剤の30%以上が好ましい)および強磁性金属粉末100重量部に対し15~500重量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号公報、特開昭64-79274号公報に記載されている。本発明では、特開昭62-212933に示されるような同時重層塗布方式をもちいることによりより効率的に生産することが出来る。

30

本発明の磁気記録媒体の磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が非磁性層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。

40

【0029】

空隙率は下層、上層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは10容量%以下である。非磁性層の空隙率が磁性層の空隙率より大きいほうが好ましいが非磁性層の空隙率が5容量%以上であれば小さくてもかまわない。

本発明の磁気記録媒体は下層と上層を有することができるが、目的に応じ下層と上層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、上層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。このような方法により、支持体上に塗布された磁性層は必要により層中の強磁性金属粉末を配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を乾燥する。又必要により表面平滑化加工を施したり、所望の形状に裁断した

50

りして、本発明の磁気記録媒体を製造する。

磁性層の0.5%伸びでの弾性率はウエブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100~2000Kg/mm²、破断強度は望ましくは1~30kg/cm²、磁気記録媒体の弾性率はウエブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100~1500Kg/mm²、残留のびは望ましくは0.5%以下、100以下のあらゆる温度での熱収縮率は望ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下、もっとも望ましくは0.1%以下である。

【0030】

本発明の磁気記録媒体は、ビデオ用途、オーディオ用途などのテープであってもデータ記録用途のフロッピーディスクや磁気ディスクであってもよいが、ドロップアウトの発生による信号の欠落が致命的となるデジタル記録用途の媒体に対しては特に有効である。上層の厚さを0.5μm以下とすることにより、特に電磁変換特性が高く、オ-バ-ライト特性が優れた、高密度で大容量の磁気記録媒体を得ることができる。

10

【0031】

【実施例】

本発明の新規な特徴を以下の実施例で具体的に説明する。尚、特に断らない限り、「部」は「重量部」を意味する。

実施例1-1~4、比較例1-1~2

強磁性金属粉末の製造例1

窒素を吹込み酸化防止している20の硫酸第1鉄水溶液に水酸化ナトリウム溶液を中和当量の60%を添加し、水酸化第1鉄を形成した。20に保持して空気酸化してゲータイト核晶を形成した。硫酸ニッケル水溶液(Ni/Feの原子比で5%)を追加添加し、このスラリーに窒素を吹込み酸化防止しながら、懸濁液中の鉄イオンとNiイオンの中和当量の1.1倍の水酸化ナトリウム溶液を添加し、40に保持しつつ空気酸化しNi含有ゲータイトを成長させた。ゲータイトを水洗濾過した。

20

水洗したNi含有ゲ-タイトを水に分散し2%の懸濁液とし、硫酸コバルト水溶液(Co/Feの原子比で5%：表1の添加元素の欄にも記載)を添加し水酸化ナトリウム水溶液で中和した。次にアルミン酸ナトリウム水溶液(表1の焼結防止剤の欄のAl欄に示したAl/Feの原子比(%)となる量)を添加し、希硫酸で中和した。必要により珪酸ナトリウム水溶液(表1の焼結防止剤の欄のSi欄に示したSi/Feの原子比(%)となる量)を加え、希硫酸で中和し表面処理を行った。水洗、濾過し、ケーキを成形機を通したあと乾燥した(実施例1-1~4)。

30

水洗したNi含有ゲ-タイトを水に分散し2%の懸濁液とし、アルミン酸ナトリウム水溶液(表1のAl(%)欄)を添加し、希硫酸で中和し、水洗、濾過し、ケーキを成形機を通したあと乾燥した(比較例1-1)。水洗したNi含有ゲ-タイトを水に分散し2%の懸濁液とし、硫酸コバルト水溶液(Co/Feの原子比で5%)を添加し水酸化ナトリウム水溶液で中和した。珪酸ナトリウム水溶液(表1のSi(%)欄)を加え、希硫酸で中和し表面処理を行った。水洗、濾過し、ケーキを成形機を通したあと乾燥した(比較例1-2)。反応及び水洗には蒸留水を使用した。

焼結防止剤で処理されたゲータイトを静置式の還元炉にいれ、窒素中で350で30分加熱し脱水処理し次に温度を650で2時間加熱しヘマタイトの結晶性を高めた。温度を450としガスを窒素から水素ガスに切り換え6時間還元した。窒素に切り換え室温に冷却したのち空気と窒素の混合比率をかえ酸素濃度を0.2%とし強磁性金属粉末の温度をモニターしつつ50以下で徐酸化し、発熱がおさまると酸素濃度を1%とし10時間徐酸化した。このあと強磁性金属粉末に対し水分が1%となるように蒸留水を気化させつつ空気と搬送し、調湿するとともに安定化した。

40

強磁性金属粉末につき磁気特性と鉄錯体形成量、比表面積、水可溶性Na、Ca、Mg、Feを測定した。得られた強磁性金属粉末の磁気特性を振動試料型磁力計(東英工業製)で外部磁場10kOeで測定した。あわせて窒素中250で30分脱水しカウンター-ブ(カウンタークロム社製)でBET1点法で比表面積を測定した。水可溶性Na、Ca、Mg、Feは、メタル5gを蒸留水100mlに加え室温で1時間攪拌抽出し、上澄み

50

を濾過し、濾液を使用しNaは原子吸光法、Ca、Mg、FeはICPで測定した。結果を表1に示す。尚、表1中、「実」は実施例を「比」は比較例を示す(以下同様)。

【0032】

【表1】

強磁性 金属粉 末	添加 元素 Co	焼結防止剤		Hc (Oe)	σ_s emu/g	比表面積 (m^2/g)	鉄錯体形 成量 (ppm/1g)	水可溶性元素(ppm/1g)			
		Al(%)	Si(%)					Na	Ca	Mg	Fe
実1-1	5	6.0	0.0	1620	136.0	55.0	7.5	75	4.0	0.0	0.0
実1-2	5	8.0	0.0	1675	134.5	53.5	5.2	80	5.0	0.0	0.0
実1-3	5	5.0	2.5	1690	135.5	57.7	8.8	85	0.0	0.0	55.0
実1-4	5	8.0	2.5	1610	137.4	62.8	6.0	72	0.0	0.0	52.0
比1-1	0	8.0	0.0	1585	130.3	58.5	12.5	90	6.2	0.0	0.0
比1-2	5	0	3.0	1780	142.5	48.0	19.5	135	6.5	0.0	10.5

表1

【0033】

実施例2-1~4、比較例2-1
強磁性金属粉末の製造例2

10

20

30

40

50

攪拌機つきの150リットルタンクに1.7モル/lの炭酸ナトリウム35リットルと2.0モル/lの水酸化ナトリウム15リットルの混合溶液にクエン酸ナトリウム0.25モル/lの水溶液0.6リットルを添加し窒素でバブリングしつつ液温を20とし、別のタンクで窒素をバブリングさせながら溶解した液温20の硫酸第一鉄と硫酸コバルト(Fe^{2+} 濃度が1.35モル/l、Co濃度が0.067モル/l)水溶液40リットルを添加し混合した。10分間攪拌した後、懸濁液の温度を25とし第一鉄を主成分とする沈殿物を生成した。窒素にかえて空気を導入し沈殿物を酸化しゲータイト核晶を生成させた。懸濁液中の Fe^{2+} 濃度が0.75モル/lとなったとき空気酸化を中断し窒素にきりかえ、懸濁液の温度を40に加熱し2時間保持したのち、アルミン酸ナトリウム1.1モル/l水溶液1.5リットルを添加した。その後窒素を空気に切り換え酸化反応を進めAlを固溶させた紡錘状を呈したゲータイトを生成させた。得られた粒子を濾過、水洗した。一部を乾燥し透過型電子顕微鏡写真をとり平均粒子径を求めたところ、平均長軸長が0.10 μm 、平均針状比が7であった。また窒素中で120で30分加熱脱水後比表面積を測定すると110 m^2/g であった。得られたゲータイトを成形機を通しついで乾燥し、300で1時間加熱し脱水しヘマタイトを作成した。

10

得られたヘマタイトをpHを約11とした水とサンドグラインダーで分散し、2%スラリーとした。攪拌しつつヘマタイトに対し表2の添加元素欄に示す硫酸コバルト水溶液、塩化マグネシウム水溶液(Co/Fe、Mg/Feの原子比(%)で表示)を添加し、アンモニア水で中和しコバルト化合物とマグネシウム化合物を粒子表面に沈着させた。スラリーを濾過後再度2%水スラリーとし、硫酸アルミニウム水溶液を添加した(表2の焼結防止剤の欄のAl欄に示したAl/Feの原子比(%)となる量)。硫酸アルミニウムを添加し20分攪拌した後、希釈したアンモニア水を添加しスラリーを中和した。濾過水洗した後2%スラリーとし硝酸イットリウム水溶液(表2の焼結防止剤の欄のY欄に示したY/Feの原子比(%)となる量)を添加し、アンモニア水でpHを8.5とした。濾過水洗し5%水スラリーとし150で1時間水熱処理した。その後、濾過水洗し得られたケーキを成形機を通しついで乾燥し焼結防止処理した紡錘形を呈したヘマタイトを得た(実施例2-1~4)。また、添加元素を表2記載とし硫酸アルミニウムで処理せず硝酸イットリウムのみで焼結防止処理したものを比較例2-1とした。これらの反応や水洗には蒸留水を使用した。

20

焼結防止剤で処理された紡錘型ヘマタイトを静置式の還元炉にいれ、窒素中で350で30分加熱し、次に温度を650で2時間加熱しヘマタイトの結晶性を高めた。温度を400としガスを窒素から水素:CO=20:80のガスが切り換え1時間還元した。窒素に置換したのち純水素に切り替え5時間還元した。窒素に切り換え室温に冷却したのち空気と窒素の混合比率をかえ酸素濃度を0.2%とし強磁性金属粉末の温度をモニターしつつ50以下で徐酸化し、発熱がおさまると酸素濃度を1%とし10時間徐酸化した。このあと強磁性金属粉末に対し水分が1%となるように蒸留水を気化させつつ空気と搬送し、調湿するとともに安定化した。得られた強磁性金属粉末につき磁気特性と鉄錯体形成量、比表面積、水可溶性Na、Ca、Feを測定した。得られた強磁性金属粉末の磁気特性は振動試料型磁力計(東英工業製)で外部磁場10kOeで測定した。窒素中250で30分脱水しカウンターソープ(カウンタークロム社製)でBET1点法で比表面積を測定した。水可溶性Na、Ca、Mg、Feは、強磁性金属粉末5gを蒸留水100mlに加え1時間攪拌抽出し、上澄みを濾過した濾液を使用し、Naは原子吸光法、Ca、Mg、FeはICPで測定した。溶出Fe量はすべて0.0ppmであった。結果を表2に示す。

30

40

【0034】

【表2】

表 2

強磁性 金属粉 末	添加元素		焼結防止剤		Hc (Oe)	σ_s emu/g	比表面積 (m^2/g)	鉄錯体形 成量 (ppm/1g)	水可溶性元素(ppm/1g)		
	Mg	Co	Al(%)	Y(%)					Na	Ca	Mg
実2-1	0.5	0.0	7.0	5.0	1900	136.0	53.4	5.0	15	7	2.5
実2-2	0.5	5	7.0	7.0	2120	140.5	52.5	3.2	10	5	2.8
実2-3	0.5	15	5.0	8.0	2240	143.5	50.4	2.8	8	5	2.3
実2-4	0.5	25	5.0	8.0	2310	148.4	51.3	2.5	7	4	2.7
比2-1	0.5	0.0	0.0	5.0	1800	135.5	48.3	11.5	10	6	3.2

【 0 0 3 5 】

実施例 3 - 1 ~ 6、比較例 3 - 1

下層用非磁性粉末の製造例

窒素を吹込み酸化防止している 20 の硫酸第 1 鉄水溶液に珪酸ナトリウム (Si / Fe の原子比で 1 %) を添加し、水酸化ナトリウム溶液を中和当量の 60 % を添加し、水酸化第 1 鉄を形成した。20 に保持して空気酸化してゲータイト核晶を形成した。このスラリーに窒素を吹込み酸化防止し、40 に保持し水酸化ナトリウム溶液を添加しつつ空気

10

20

30

40

50

酸化しゲータイトを作成した。ゲータイトを水洗濾過し、ケーキを成形機を通したあと乾燥した。得られたゲータイトの比表面積は $112 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。焼成炉中で 300 で1時間保持し脱水し Fe_2O_3 としたあと、さらに 600 で2時間アニール処理した。得られた Fe_2O_3 を 0.01 N の水酸化ナトリウム水溶液と混合しさらにサンドグラインダー処理し、水を加えてスラリー濃度 2% の懸濁液を作成した。攪拌しつつ、懸濁液中の Fe に対し所定量の Al 量 (表3、表面処理量の「 Al / Fe 」欄、原子%で表示) を硫酸アルミニウム溶液で添加し、水酸化ナトリウム溶液を添加して懸濁液の pH を 9.0 とした後、 80 で1時間保持した後、濾過、水洗、乾燥し圧密処理した (実施例3-1~3)。

【0036】

該アニール処理した Fe_2O_3 を 0.01 N の水酸化ナトリウム水溶液と混合しさらにサンドグラインダー処理し、水を加えてスラリー濃度 2% の懸濁液を作成した。攪拌しつつ、懸濁液中の Fe に対し所定量 (表3、表面処理量の「 Al / Fe 」欄、原子%で表示) の Al 量を硫酸アルミニウム溶液で添加し、水酸化ナトリウム溶液を添加して懸濁液の pH を 8.0 とした後、 Fe に対し所定量 (表3、表面処理量の「 Si / Fe 」欄、原子%で表示) の Si を珪酸ナトリウム溶液として添加し、炭酸ガスを通じ懸濁液の pH を 7.5 とした。 80 で1時間保持した後、濾過、水洗、乾燥し圧密処理した (実施例3-4~5)。

また、 Al 、 $\text{Al}-\text{Si}$ 処理前のスラリーを 80 で1時間保持した後、濾過、水洗、乾燥し圧密処理した (実施例3-6)。

該アニール処理した Fe_2O_3 をアルカリを使用せずにスラリー化し、濾過、水洗、乾燥し圧密処理した Fe_2O_3 を作成した (比較例3-1)。

これらの反応、水洗等には蒸留水を使用した。

得られた Fe_2O_3 の pH 、鉄錯体形成量、比表面積、水可溶性 Na 、 Ca 、 Mg 、 Fe を測定した。比表面積はカンタークロム社のカンターソープを使用し、 250 で30分脱気処理して BET 1点法で測定した。水可溶性 Na 、 Ca 、 Mg 、 Fe は、 Fe_2O_3 5 g を蒸留水 100 ml に加え1時間攪拌抽出し、上澄みを濾過した濾液を使用し、 Na は原子吸光法、 Ca 、 Mg 、 Fe は ICP で測定した。結果を表3に示す。

強磁性金属粉末及び非磁性酸化鉄を水で抽出したときの Fe と鉄錯体形成量の間に関係が認められなかった。これは水抽出 Fe (水溶性 Fe の別の表現) は原料の製法によっては、コロイド状の鉄化合物を含んで分析しているためであると考えられる。本願ではイオン化する鉄量が少ないことが必要である。

【0037】

【表3】

10

20

30

表 3

非磁性 粉末	表面処理量(%)		pH	鉄錯体形 成量 (ppm/1g)	比表面積 (m^2/g)	水可溶性元素(ppm/1g)			
	Al/Fe	Si/Fe				Na	Ca	Mg	Fe
実3-1	3	0	8.5	2.1	55.3	27	12	5	35
実3-2	5	0	8.8	1.8	55.5	30	11	6	31
実3-3	7	0	9.4	1.2	57.4	32	12	5	30
実3-4	5	1	7.5	3.6	56.1	35	10	4	45
実3-5	5	1.5	7.2	4.4	56.6	22	15	7	40
実3-6	0	0	6.1	7.0	54.3	120	5	15	37
比3-1	0	0	3.5	12.7	54.2	250	45	25	48

【 0 0 3 8 】

実施例 4

磁気テープの製造 1

強磁性金属粉末の製造例 1 (実施例 1 - 1 ~ 4、比較例 1 - 1 ~ 2) で作成した強磁性金属粉末を使用した磁気テープを作成するため以下の磁性層の組成物を作成した。

(磁性層の組成物)

強磁性金属粉末 (製造例 1) 1 0 0 部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体 1 4 部

(- SO_3Na 基を 1×10^{-4} eq / g 含有、重合度 3 0 0)

ポリエステルポリウレタン樹脂 6 部

(ネオペンチルグリコール / カプロラクトンポリオール / MDI

= 0 . 9 / 2 . 6 / 1 (モル比)、- SO_3Na 基 1×10^{-4} eq / g 含有)

- アルミナ (平均粒子径 0 . 1 5 μm) 1 0 部

カーボンブラック (平均粒子サイズ 4 0 nm) 3 . 0 部

ブチルステアレート 1 . 5 部

10

20

30

50

ステアリン酸 2.5部
 メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 150部

【0039】

上記の強磁性金属粉末、塩化ビニル共重合体、メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 130部をニーダーで混練した後、上記の残りの組成物を添加混合し、次いでサンドグラインダーを使用して分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを6部を加え、さらにメチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤を20部加え、1 μm の平均孔径を有するフィルターを使用して濾過し、磁性層用の塗布液を調製した。磁性層の厚みが2.0 μm となるように厚さ10 μm のポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布を行い、磁性層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石（表面磁束5000ガウス）を通過させた後ソレノイド磁石（磁束密度5000ガウス（G））中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後金属ロールより構成される7段カレンダーでロール温度を90 にしてカレンダー処理を施して、ウェブ状の磁気記録媒体を得、それを8mm幅にスリットして8mmビデオテープのサンプルを作成した。得られた磁気テープの磁気特性、表面粗さ、初期摩擦係数、60、90%RHに7日保存後に測定した保存後摩擦係数、8mmビデオデッキを使用し測定した出力、S/N、テープの鉄錯体形成量を表4に示す。電磁変換特性の基準には富士写真フィルム製の8mmビデオHGテープを使用した。

10

磁気特性は、振動試料型磁力計で外部磁場10kOeで測定した。SQは角形比を示す。表面粗さは、WYKO社（USアリゾナ州）製の光干渉3次元粗さ計「TOPO-3D」を使用し250 μm 角の試料面積を測定した。測定値の算出にあたっては、傾斜補正、球面補正、円筒補正等の補正をJIS-B601に従って実施し、中心面平均粗さRaを表面粗さの値とした。

20

初期および保存後の各摩擦係数は、得られたテープとステンレスボールを50gの張力（T1）で巻きつけ角180度で接触させて、テープを3.3cm/sの速度で走行させるのに必要な張力（T2）を測定した。これらの測定値を使用し、次の計算式で摩擦係数を求めた。結果を表4に示す。

$$\mu = 1 / \cdot \ln (T 2 / T 1)$$

テープの鉄錯体形成量は、以下によった。

30

作成した8mmテープ7.94mを精製したベンゾヒドロキサム酸0.05moleのエタノール溶液50mlに浸漬し25 で20時間保持後、溶液を濾過し濾液の吸光度を測定した。テープのBmと使用した磁性体の sよりサンプル中の強磁性金属重量を計算し、吸光度より検量線を使用しテープ中の強磁性金属粉末1gに相当する磁気記録媒体あたり生成した鉄錯体形成量を算出した。

【0040】

【表4】

表 4

磁気記 録媒体	強磁性 金属粉 末	磁 気 特 性				初期摩擦係 数	保存後摩 擦係数	表面粗 さ (nm)	出力 (dB)	S/N (dB)	テープの鉄 錯体形成 量 (ppm/1g)
		Hc (Oe)	SQ	Bm (G)	SFD						
実4-1	実1-1	1690	0.85	3950	0.42	0.25	0.34	3.2	0.5	0.4	4.5
実4-2	実1-2	1740	0.85	3760	0.43	0.26	0.33	3.3	0.4	0.3	3.2
実4-3	実1-3	1755	0.86	3870	0.44	0.25	0.37	3.2	0.6	0.5	5.1
実4-4	実1-4	1670	0.84	3940	0.43	0.24	0.34	3.3	0.3	0.3	3.5
比4-1	比1-1	1645	0.83	3650	0.45	0.26	0.75	3.5	0.0	-0.1	8.5
比4-2	比1-2	1835	0.84	3960	0.44	0.23	0.88	3.6	0.2	-0.3	12.0

【 0 0 4 1 】

比4-1, 4-2はテープの表面粗さが若干粗いにもかかわらず、保存後の摩擦係数が高くなっており、走行性が悪化している。テープの鉄錯体形成量も実施例の約3~4倍多くなっている。

【 0 0 4 2 】

実施例5-1~11、比較例5-1~5

磁気記録媒体の製造2

製造例2(実施例2-1~4、比較例2-1)で得られた強磁性金属粉末と後述のTiO

10

20

30

40

50

2 または実施例 3 - 1 ~ 6 および比較例 3 - 1 の非磁性粉末を使用した重層構成の磁気テープを作成するため以下の磁性層の組成物と下層用非磁性層の組成物を作成した。

(磁性層の組成物)

強磁性金属粉末 (製造例 2)	100部	
結合剤樹脂		
塩化ビニル共重合体	13部	
($-SO_3Na$ 基を $1 \times 10^{-4} eq/g$ 含有、重合度 300)		
ポリエステルポリウレタン樹脂	5部	
(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI		
= 0.9/2.6/1 (モル比)、 $-SO_3Na$ 基 $1 \times 10^{-4} eq/g$ 含有)		10
(混練時添加 メチルエチルケトン:シクロヘキサノン = 1:1 混合溶剤 130部)		
- アルミナ (平均粒子径 0.13 μm)	5.0部	
カーボンブラック (平均粒子サイズ 40 nm)	1.0部	
ブチルステアレート	1部	
ステアリン酸	2部	
メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤	140部	
(分散時添加)		
(下層用非磁性層の組成物)		
針状ヘマタイト (実施例 3 - 1 ~ 6、比較例 3 - 1) 又は TiO_2	80部	
- アルミナ (平均粒子径 0.11 μm)	5.0部	20
カーボンブラック	20部	
(平均一次粒子径 17 nm、DBP及油量 80 ml / 100 g BET法による表面積		
240 m^2/g pH 7.5)		
結合剤樹脂		
塩化ビニル共重合体	12部	
($-SO_3Na$ 基を $1 \times 10^{-4} eq/g$ 含有、重合度 300)		
ポリエステルポリウレタン樹脂	8部	
(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI		
= 0.9/2.6/1、 $-SO_3Na$ 基 = $1 \times 10^{-4} eq/g$ 含有)		
(混練時添加 メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤 120部)		30
ブチルステアレート	1部	
ステアリン酸	2.5部	
メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤	110部	
(分散時添加)		

磁性塗料は、上記の強磁性金属粉末、塩化ビニル共重合体、メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤 130部をニーダーで混練した後、上記の残りの磁性層組成物を添加混合し、次いでサンドグラインダーを使用して分散して調製した。

非磁性塗料は、針状ヘマタイト、 $-Al_2O_3$ 、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体、メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤 120部をニーダーで混練した後、上記の残りの下層用非磁性組成物を添加混合し、次いでサンドグラインダーを使用して分散し調製した。下層用非磁性層組成物の Fe_2O_3 にかえて球状酸化チタン (平均粒子径 25 nm、比表面積 70 m^2/g 、アルミナ処理、pH 7.5、鉄錯体形成量は 0 ppm / 1 g) を使用し同様に下層分散液を作成した。得られた分散液にポリイソシアネートを下層用非磁性層の塗布液には 5部、磁性層塗布液には 6部を加え、さらにメチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤を 20部加え、1 μm の平均孔径を有するフィルターを使用して濾過し、下層用非磁性層および磁性層用の塗布液を調製した。表 5 に示した強磁性金属粉末と非磁性粉末の各塗布液の組合せで下記の通りの磁気記録媒体を作製した。

得られた下層非磁性層用の塗布液を乾燥後の厚さが 1.5 μm となるように塗布し、さらにその直後下層非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層の厚みが 50

0.15 μmとなるように厚さ7 μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に磁性塗布液を湿式同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石（表面磁束5000 Gauss）を通過させた後ソレノイド磁石（磁束密度5000 Gauss）中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後金属ロールより構成される7段カレンダーでロール温度を90℃にしてカレンダー処理を施して、ウェーブ状の磁気記録媒体を得、それを8 mm幅にスリットして8 mmビデオテープのサンプルを作成した。得られた磁気テープの表面粗さ、初期摩擦係数、60%RH、90%RHに7日保存後に測定した保存後摩擦係数、振動試料型磁力計で測定した磁気特性、ドラムテスターを使用し測定した1/2 Tbの出力とC/Nを表5に示す。電磁変換特性の基準には富士写真フィルム製のスーパーDCテープを使用した。

10

表面粗さは、WYKO社（USアリゾナ州）製の光干渉3次元粗さ計「TOPO-3D」を使用し250 μm角の試料面積を測定した。測定値の算出にあたっては、傾斜補正、球面補正、円筒補正等の補正をJIS-B601に従って実施し、中心面平均粗さRaを表面粗さの値とした。

初期および保存後の摩擦係数は、得られたテープとステンレスポールを50 gの張力（T1）で巻きつけ角180度で接触させて、テープを3.3 cm/sの速度で走行させるのに必要な張力（T2）を測定した。これらの測定値を使用し、次の計算式で摩擦係数を求めた。

$$\mu = 1 / \pi \cdot \ln(T2 / T1)$$

20

磁気特性は、振動試料型磁力計で外部磁場10 kOeで測定した。

テープの鉄錯体形成量は、作成した8 mmテープ7.94 mを精製したベンゾヒドロキサム酸0.05 moleのエタノール溶液50 mlに浸漬し25℃で20時間保持後、溶液を濾過し濾液の吸光度を測定した。テープのBmと使用した磁性体のsよりサンプル中の強磁性金属重量を計算し、吸光度より検量線を使用しテープ中の強磁性金属粉末1 gに相当する磁気記録媒体あたりに生成した鉄錯体形成量を算出した。

【0043】

【表5】

表 5

磁気記録媒体	上層強磁性金属粉末	下層非磁性粉末	磁気特性				初期摩擦係数	保存後摩擦係数	表面粗さ (nm)	出力 (dB)	S/N (dB)	テープの鉄錯体形成量 (ppm/1g)
			Hc (Oe)	SQ	Bm (G)	SFD						
実5-1	実2-1	TiO ₂	2005	0.83	3955	0.43	0.24	0.33	2.5	4.5	4.4	3.1
実5-2	実2-2	TiO ₂	2250	0.84	4160	0.43	0.25	0.33	2.4	4.7	4.9	2.0
実5-3	実2-3	TiO ₂	2400	0.85	4180	0.43	0.26	0.35	2.5	4.9	4.8	1.7
実5-4	実2-4	TiO ₂	2470	0.84	4270	0.44	0.24	0.34	2.5	5.1	5.0	1.5
比5-1	比2-1	TiO ₂	1945	0.82	3750	0.45	0.26	0.73	2.6	3.5	3.6	7.2
実5-5	実2-3	実3-1	2410	0.84	4170	0.43	0.25	0.37	2.3	5.1	5.1	2.3
実5-6	実2-3	実3-2	2405	0.84	4150	0.43	0.25	0.36	2.2	5.1	5.0	2.2
実5-7	実2-3	実3-3	2410	0.85	4185	0.43	0.25	0.36	2.2	5.2	5.2	2.0
実5-8	実2-3	実3-4	2405	0.84	4100	0.43	0.24	0.35	2.3	5.1	4.9	2.5
実5-9	実2-3	実3-5	2410	0.83	4150	0.45	0.26	0.36	2.4	4.8	4.9	2.7
実5-10	実2-3	実3-6	2400	0.84	4100	0.44	0.23	0.37	2.3	5.0	5.1	3.1
比5-2	実2-3	比3-1	2405	0.83	3950	0.45	0.25	0.85	2.5	4.8	4.9	6.5
実5-11	実2-1	実3-3	2015	0.84	4000	0.43	0.26	0.34	2.3	4.6	4.5	3.2
比5-3	実2-1	比3-1	2010	0.84	3990	0.44	0.25	0.88	2.4	4.4	4.5	6.9
比5-4	比2-1	実3-3	1950	0.83	3740	0.45	0.25	0.90	2.5	3.8	3.7	8.2
比5-5	比2-1	比3-1	1940	0.83	3650	0.45	0.26	0.95	2.5	3.6	3.6	8.5

【0044】

下層に酸化チタンを使用した方が、酸化鉄を使用した場合に比較してテープでの鉄錯体生成量が少ない傾向が認められた。下層に酸化鉄を使用した時、鉄錯体形成量には上層の強磁性金属粉末の寄与と下層酸化鉄からの両者の寄与があると考えられる。下層に酸化鉄を使用した時、原料での鉄錯体形成量が多い方がテープでの鉄錯体形成量が多い。また、テープの鉄錯体形成量が6.0 ppm/1g以上の比較例の場合は、実施例に比べて保存後の摩擦係数が高く、電磁変換特性が劣ることが分かる。

【発明の効果】

本発明は、少なくとも強磁性金属粉末を磁性層に含む磁気記録媒体を試験片として、ベンゾヒドロキサム酸と鉄との錯体形成量を測定すること、あるいは原材料の強磁性金属粉末および/または非磁性粉末の該鉄錯体形成量を測定することにより磁気記録媒体の品質管理が簡単に行えると共に該鉄錯体形成量を所定値以下にすることにより高温、高湿下の保存に耐え、かつ電磁変換特性の良好な磁気記録媒体を安定して提供することができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100081075

弁理士 佐々木 清隆

(74)代理人 100066429

弁理士 深沢 敏男

(74)代理人 100093573

弁理士 添田 全一

(72)発明者 正木 幸一

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

審査官 星野 紹英

(56)参考文献 特開平3-292616(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G11B5/68~718

C09D5/23