

(19) Japanese Patent Office (JP)

**(12) Laid-open Disclosure Public Patent Bulletin (A)**

(11) Publication number

**2003-36520**

(P2003-36520A)

(43) Publication Date: February 7, Heisei 15 (2003. 2. 7)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	ID Symbol	FI	Theme Code (Reference)
G 11 B	5/708 5/735 5/738	G 11 B 5/708 5/735 5/738	5D006
Request for Examination: Not Requested Number of Claim(s): 1 OL (24 pages total)			
(21) Application Filing Number: <i>Tokugan</i> 2001-225018 (P2001-225018) (22) Application Filing Date: July 25, Heisei 13 (2001. 7. 25)		(71) Applicant: 000005201 <b>Fujifilm Corporation</b> 210, Nakanuma, Minami-Ashigara-shi, Kanagawa-ken (72) Inventor: <b>Masashi Aonuma</b> c/o: Fujifilm Corporation Odawara Plant 2-12-1, Ogi-cho, Odawara-shi, Kanagawa-ken (74) Agent: 110000109 <b>Patent Professional Corporation, SIKs &amp; Co. Patent Law Firm</b> (plus 3 others)  F-term (reference): 5D006 BA02 BA06 BA10 CA04 CC02	

**TITLE OF THE INVENTION:**

**Magnetic Recording Medium**

**ABSTRACT:**

**OBJECTIVE:**

To provide a magnetic recording medium suitable for a magnetic recording system, which is loaded with a high-sensitivity head (MR head, GMR head, etc.), said magnetic recording medium being a coated type with a thin magnetic layer, which is low in noise, thereby making it possible to minimize the diminishment of output, and which has superior durability against running motions, with [such durability] also including the [extended] head life.

**MEANS FOR RESOLUTION:**

A magnetic recording medium that comprises the following layer(s) on at least one plane of a nonmagnetic substrate:

A magnetic layer containing a ferromagnetic powder and a binder; or

A nonmagnetic layer containing a nonmagnetic powder and a binder as well as a magnetic layer containing a ferromagnetic powder and a binder in the order given; or

A magnetic recording medium that comprises the following layer(s):

The aforementioned magnetic layer, or the aforementioned nonmagnetic layer and the aforementioned magnetic layer in the order given, on one surface of a nonmagnetic substrate; and

A back-coat layer on the surface of the aforementioned the nonmagnetic substrate opposite the surface provided with the aforementioned magnetic layer or the aforementioned nonmagnetic layer and the aforementioned magnetic layer; wherein:

At least one layer selected from a group consisting of the aforementioned magnetic layer, the aforementioned nonmagnetic layer and the aforementioned back-coat layer contains a conductive oxide powder.

**WHAT IS CLAIMED IS:**

**Claim 1**

A magnetic recording medium comprising the following layer(s) on at least one plane of a nonmagnetic substrate:

A magnetic layer containing a ferromagnetic powder and a binder; or

A nonmagnetic layer containing a nonmagnetic powder and a binder as well as a magnetic layer containing a ferromagnetic powder and a binder in the order given; or

A magnetic recording medium comprising:

Said magnetic layer, or said nonmagnetic layer and said magnetic layer in the order given, on one surface of a nonmagnetic substrate; and

A back-coat layer on the surface of said the nonmagnetic substrate opposite the surface provided with said magnetic layer or said nonmagnetic layer and said magnetic layer; wherein:

At least one layer selected from a group consisting of said magnetic layer, said nonmagnetic layer and said back-coat layer contains a conductive oxide powder.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0001]

### TECHNOLOGICAL FIELD OF THE INVENTION

The present invention pertains to a coated-type magnetic recording medium. Particularly, it pertains to a coated-type magnetic recording medium, which can record/reproduce digital signals at a high density. More specifically, the present invention pertains to a coated-type of a magnetic recording medium comprising a magnetic layer, which is formed by coating, on a substrate, a magnetic coating material that contains a ferromagnetic powder and a binder; particularly a magnetic recording medium for high-density recording that uses an MR head, etc., which is preferable for the use in a system that requires a low-noise medium.

[0002]

### CONVENTIONAL TECHNOLOGY

For conventional examples of widely used magnetic recording media, such as music recording tapes, video tapes, computer tapes, disks and the like, a magnetic layer, which is prepared by dispersing a ferromagnetic iron oxide, Co-modified ferromagnetic iron oxide,  $\text{CrO}_2$ , ferromagnetic metal powder, hexagonal ferrite, etc., in a binder, is applied to and thus coated to a substrate. Among other things, the ferromagnetic metal powder and hexagonal ferrite are known to have superior high-density recording characteristics (JP,60-157719,A, JP,62-109226,A, JP,3-280215,A, JP,5-12650,A, JP,5-225547,A, etc.).

[0003]

In recent years, magnetic recording media have been adapted for higher recording density in order to enhance the recording density. Consequently, the recording wavelength has become shorter, and furthermore the track width has become narrower. However, if the magnetic layer is thick in the case of magnetic recording that employs a short recording wavelength, the problems, such as the self-demagnetization loss that occurs during the recording process associated with the diminished output as well as the thickness loss during the reproduction process, become more significant. As a result, various ways to obtain a coated-type magnetic recording medium with an ultrathin layer have been introduced (JP,6-236539,A, JP,4-330623,A, JP,5-274651,A, etc.). Hence, it has been known that the durability against running motions deteriorates when an attempt is made to secure the surface smoothness (particularly high-band characteristics) while reducing the thickness of the magnetic layer. Thus, the objective has conventionally been to develop a magnetic recording medium that could maintain the durability against running motions while allowing the improvement of electromagnetic conversion characteristics.

[0004]

Meanwhile, magnetic heads that adapt the operating principle of electromagnetic induction (induction-type magnetic heads) have been predominantly used in the conventional technology. Nevertheless, in order to obtain a greater reproduction output, it is necessary to increase the number of coil turns in the reproduction head. However, when the number of coil turns in the reproduction head increases, the inductance will increase proportionately. This engenders a problem because it causes the resistance in high frequency to increase, thereby resulting in lower reproduction output. In order to handle this problem, highly sensitive MR heads and GMR heads, which utilize the magnetoresistance effect for the reproduction head, have recently been adopted and studied for the purpose of realizing high-density recording and high output so as to develop a system that can provide a high S/N [ratio]. Not only is it assumed that MR heads are used in HDD, but even magnetic tape systems have been developed with the use of MR heads. Known examples of such magnetic recording tapes support the DLT type, 3480 type, 3490 type and 3590 type.

[0005]

It is known that because the above-mentioned systems that use MR heads can significantly reduce the noise attributable to the system (hereinafter referred to as the "system noise"), the noise attributable to the medium itself (hereinafter referred to as the "medium noise") governs the S/N [ratio] of the system. Accordingly, in order to further improve the S/N [ratio] in system, it is important to achieve low medium noise in the magnetic recording medium. In a system that uses an MR head, it is also important to further enhance the system's durability against running motions in the system in addition to achieving low medium noise

[0006]

#### **OBJECTIVE TO BE RESOLVED BY THE INVENTION**

However, it has been conventionally believed to be difficult to achieve both the lower medium noise in the magnetic recording medium and the durability against running motions in the system that uses an MR head. In response, the applicant of the present invention has disclosed a method that makes it possible to achieve both low noise in terms of the medium noise and durability against running motions in the system that uses an MR head, doing so with the magnetic recording medium according to JP,2000-149244,A and JP,2000-149242,A. Accordingly, through the comprehensive study subsequently conducted by the inventor of the present invention, it was discovered that the magnetic pinholes tend to increase as the magnetic layer becomes thinner. Magnetic pinholes act as sources of DC noise and are therefore unwanted for magnetic recording, thus suggesting that further improvement is required. Also, because the breakdown voltage of the GMR head, etc., is low, it is important to keep the electrification voltage of the magnetic recording medium at a low level. In order to

realize even lower noise and higher durability against running motions, it is necessary to achieve the further smoothening of the magnetic layer surface and the optimization of protuberances.

[0007]

Meanwhile, there is a problem with the magnetic recording medium that uses a hexagonal ferrite magnetic powder because the interparticle interaction is great, which in turn affects the noise level of the medium. Hence, with the hexagonal ferrite magnetic powder, the occurrence of magnetization inversion in a certain particle may also cause magnetization inversion in the particles around the particle concerned, thus causing a chain reaction. Accordingly, when a high-density recording medium, which contains a hexagonal ferrite magnetic powder having a fine pulverulent-body size, is reproduced with the use of an MR head, there is a problem that a sufficient C/N [ratio] in the magnetic recording medium concerned cannot be ensured due to the chain-reaction magnetization inversion of the hexagonal ferrite particles. Also, because the shape of the hexagonal ferrite magnetic particles is plate-like, the particles are easily stacked on top of one another, making it impossible to achieve easy dispersion. Particularly, it tends to be more difficult to disperse the particles as the size of the particles becomes finer, thus leading to another problem that the time required for dispersion is significantly longer than that of other magnetic materials (metallic magnetic materials, etc.), thus indicating inferior aptitude for production.

[0008]

As such, the present invention was achieved in order to resolve the above-mentioned problems. The purpose of the present invention is to provide a magnetic recording medium suitable for a magnetic recording system, which is loaded with a high-sensitivity head (MR head, GMR head, etc.), said magnetic recording medium being a coated type with a thin magnetic layer, which is low in noise, thereby making it possible to minimize the diminishment of output, and which has superior durability against running motions, with [such durability] also including the [extended] head life.

[0009]

#### **MEANS FOR RESOLVING THE OBJECTIVES**

The inventor of the present invention arrived at the completion of the present invention through a comprehensive study that was conducted for the purpose of developing a coated type magnetic recording body, which can reduce the medium noise while maintaining output and provides superior durability against running motions even when the thickness of the magnetic layer is reduced. Hence, the purpose of the present invention is achieved by the following magnetic recording media:

A magnetic recording medium that comprises the following layer(s) on at least one plane of a nonmagnetic substrate:

A magnetic layer containing a ferromagnetic powder and a binder; or

A nonmagnetic layer containing a nonmagnetic powder and a binder as well as a magnetic layer containing a ferromagnetic powder and a binder in the order given; or

A magnetic recording medium that comprises the following layer(s):

The aforementioned magnetic layer, or the aforementioned nonmagnetic layer and the aforementioned magnetic layer in the order given, on one surface of a nonmagnetic substrate; and

A back-coat layer on the surface of the aforementioned the nonmagnetic substrate opposite the surface provided with the aforementioned magnetic layer or the aforementioned nonmagnetic layer and the aforementioned magnetic layer, wherein:

At least one layer selected from a group consisting of the aforementioned magnetic layer, the aforementioned nonmagnetic layer and the aforementioned back-coat layer contains a conductive oxide powder.

[0010]

Because the present invention uses a conductive oxide powder, it can provide a magnetic recording medium, which is low in noise and is capable of inhibiting the diminishment of output while providing superior durability against running motions, doing so even when the magnetic layer is a thin layer with reduced thickness.

[0011]

Also, the preferable modes of the present invention are as follows:

(1) The magnetic recording medium, wherein:

The aforementioned ferromagnetic powder is a hexagonal ferrite magnetic powder or ferromagnetic metal powder; and

The aforementioned magnetic layer and/or the aforementioned nonmagnetic layer will contain a conductive oxide powder with a mean particle diameter of 0.005  $\mu\text{m}$  or more but less than 0.050  $\mu\text{m}$ ;

(2) The magnetic recording medium, wherein:

The thickness of the aforementioned magnetic layer is 0.01 to 0.5  $\mu\text{m}$ ;

The product  $B_r \cdot \delta$  of the residual magnetic-flux density  $B_r$  and the magnetic-layer thickness  $\delta$  is 5 to 100  $\text{mT} \cdot \mu\text{m}$ ; and

The magnetic coercive force  $H_c$  of the aforementioned magnetic layer is 135 to 440  $\text{kA/m}$ ;

(3) The magnetic recording medium, wherein the mean tabular diameter of the aforementioned hexagonal ferrite magnetic powder is 10 to 50 nm;

(4) The magnetic recording medium, wherein the mean tabular diameter of the aforementioned hexagonal ferrite magnetic powder is 10 to 35 nm;

(5) The magnetic recording medium, wherein:

The mean tabular diameter of the aforementioned hexagonal ferrite magnetic powder is 12 to 28 nm; and

The mean tabular ratio is 1.5 to 5;

(6) The magnetic recording medium, wherein the aforementioned ferromagnetic powder is a ferromagnetic metal powder with a long-axis length of 0.03 to 0.10  $\mu\text{m}$ ;

(7) The magnetic recording medium, wherein the aforementioned ferromagnetic powder is a Co-containing ferromagnetic metal powder consisting primarily of Fe, wherein said ferromagnetic metal powder contains 8 to 40 at.% of Co relative to Fe as well as at least Al and a rare earth element, and has a long-axis length of 0.03 - 0.08  $\mu\text{m}$  as well as a saturated magnetization property  $\sigma_s$  of 75 to 155  $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ;



- (8) The magnetic recording medium, wherein the amount of the aforementioned conductive oxide powder is 0.05 mass part or more but less than 150 mass parts per 100 mass parts of the aforementioned ferromagnetic powder;
- (9) The magnetic recording medium, wherein the aforementioned conductive oxide powder is selected from a group consisting of tin-oxide-containing indium oxide (ITO) particles, antimony-oxide-containing tin oxide (ATO) particles, fluorine-containing tin oxide (FTO) particles, zinc oxide (ZO) particles and cadmium-oxide-containing tin oxide (CTO) particles;
- (10) The magnetic recording medium, wherein the aforementioned nonmagnetic layer contains a carbon black;
- (11) The aforementioned magnetic recording medium, wherein the aforementioned back-coat layer contains a carbon black or the aforementioned conductive oxide powder;
- (12) The aforementioned magnetic recording medium, said magnetic recording medium being a flexible magnetic disk, which has the aforementioned nonmagnetic layer and the aforementioned magnetic layer(in the order given) on both surfaces of the aforementioned nonmagnetic substrate;
- (13) The magnetic recording medium, wherein the average center-plane surface roughness of the aforementioned magnetic layer is 0.5 to 4 nm.

[0012]

#### **BEST MODES OF IMPLEMENTING THE INVENTION**

The following is a more detailed explanation of the magnetic recording medium according to the present invention:

#### **[Conductive Oxide Powder]**

The magnetic recording medium according to the present invention contains a conductive oxide powder in at least one layer selected from a group consisting of the magnetic layer, the nonmagnetic layer and the back-coat layer. As a result of devoting himself to comprehensive study on conductive oxide powders in order to achieve low noise and improved durability

against running motions in the magnetic recording medium, the inventor of the present invention discovered that conductive oxide powders are superior to carbon blacks in terms of not only the dispersion property and surface smoothness but also in terms of running performance and transparency. [The inventor] also discovered that although conductive oxide powders are slightly inferior to carbon blacks in terms of conductivity, they can maintain the antistatic effect with no indication of electrostatic hazard that may pose problems in practical applications, and that conductive oxide powders with high transparency are particularly effective. Even more surprisingly, by mixing a conductive oxide with high light transmittance it became possible to obtain a magnetic recording medium with superior transparency as well as to successfully obtain a magnetic recording medium suitable for optically recording servo signals, etc., in the layers below the magnetic layer. The magnetic recording medium according to the present invention can minimize the medium noise, particularly the proximity noise that is generated due to the effects of poor dispersion of magnetic powder, poor surface smoothness, irregular sliding motions, etcetera ("Theory of Noise in Particle-Type Recording Media and Noise-Source Distinction and Estimation Method." Magnetics Society of Japan Vol. 21, page 149 (1997)), thereby making it possible to increase the packing ratio of the magnetic particles and thus enhance the S/N [ratio].

[0013]

The "conductive oxide powder" in the present specification refers to a powder consisting of oxide with conductivity. It is a conductive compound that at least contains an oxygen atom or is a power containing such [a compound]. The volume-specific electrical resistivity may be used to represent the "conductivity" in the conductive oxide powder. In that case, it is preferably  $10^{-5}$  to  $100\ \Omega\text{cm}$  in the case of pellets that are formed by molding the powder at the pressure of  $1\text{t/cm}^2$ , but it is more preferably  $10^{-5}$  to  $50\ \Omega\text{cm}$  or most preferably  $10^{-5}$  to  $10\ \Omega\text{cm}$ . Insofar as the volume-specific electric resistance is within the range of  $10^{-5}$  to  $100\ \Omega\text{cm}$ , the surface electric resistance ( $R_s$ ) of the medium, which is obtained by adding a conductive oxide powder, can be maintained at a level that will not pose a problem in practical applications. Moreover, the lower the volume-specific electric resistance of the conductive oxide powder, the more it is preferable. Accordingly, said volume-specific electric resistance is preferably at the lowest possible level.

[0014]

Specific examples of the above-mentioned conductive oxide powder include a zinc oxide system, titanium oxide system, tin oxide system, indium oxide system, etc., the particles of which may be used independently. Also, not only the aforementioned independent particles but also the conductive oxide powder may contain, as the core material, other particles such as titanium oxide, aluminum oxide, boron oxide, barium sulfate, ferrous oxide, oxy iron hydroxide, etc. Among other things, in the present invention, highly transparent tin-oxide-containing indium

oxide (ITO) particles, antimony-oxide-containing tin oxide (ATO) particles, fluorine-containing tin oxide (FTO) particles, zinc oxide (ZO) particles and cadmium-oxide-containing tin oxide (CTO) particles are particularly preferable. Not only can these highly transparent particles be added to the magnetic layer, but they can also be added to the back-coat layer (which is mentioned in a later section) in substitution for carbon black. Particularly, such particles are preferably added to the back-coat layer so as to serve as a layer with superior transparency because the recording servo signals, etc., can be achieved in the layers below the back-coat layer.

[0015]

As to the mean particle diameter of the above-mentioned conductive oxide powder, it should preferably consist of ultrafine particles in view of the dispersion property and the medium's surface condition. To be more specific, the mean particle diameter is preferably 0.005  $\mu\text{m}$  or more but less than 0.050  $\mu\text{m}$ , but it is more preferably 0.005 to 0.035  $\mu\text{m}$  or most preferably 0.006 to 0.030  $\mu\text{m}$ . When the mean particle diameter of the conductive oxide powder is within the range of 0.005  $\mu\text{m}$  or more but less than 0.050  $\mu\text{m}$ , the dispersion property is good, thereby making it possible to smoothen the magnetic layer surface without causing the aggregation of the ferromagnetic powder. In order to improve the dispersion property, it is preferable that the shape of the conductive oxide powder is substantially granular or spherical. While an acicular conductive oxide may be oriented in such a direction as to improve the conductivity of the magnetic recording medium, the axial ratio is preferably 10 or less. Also, it is effective to control the coefficient of variance of the mean particle diameter within the range of 0 to 30% but particularly 25% or less. It is preferable that the BET specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) is 10 to 120  $\text{m}^2/\text{g}$ , the tap density is 0.5 g/ml or more and the moisture content is 0.3 to 2.0 mass%.

[0016]

In the event the above-mentioned conductive oxide powder is mixed to the magnetic layer, the mixing ratio can be determined in connection with the characteristics of the MR head being used. The conductive oxide is appropriately mixed in an amount within the range of 0.05 mass part or more but less than 150 mass parts per 100 mass parts of the ferromagnetic powder. The preferable mixture amount of the conductive oxide powder is 0.1 to 100 mass parts but more preferably 0.1 to 50 mass parts per 100 mass parts of the ferromagnetic powder. If the mixture amount of the above-mentioned conductive oxide is 0.05 mass part or more, various effects of the above-mentioned conductive oxide can be obtained through the addition of conductive oxide powder. Also, as to the upper limit of the mixture amount, the higher it is, the more it is preferable in light of limiting damage to the heads, such as the MR head. However, the mixture amount of the conductive oxide powder shall be 150 mass parts or less in order to reduce the DC noise by reducing the presence of magnetic pinholes associated with the reduced layer thickness while minimizing the diminishment of output. Also, by increasing the mixture amount

of the conductive oxide powder to a relatively high level within the above-mentioned range for the mixture amount of the conductive oxide powder, it becomes possible to reduce the amount of abradant, which has conventionally been added to the magnetic layer.

[0017]

Additionally, in the event the above-mentioned conductive oxide powder is mixed to the nonmagnetic layer, the conductive oxide powder may be mixed in an amount of 5 to 100 mass parts (but preferably 15 to 50 mass parts or more preferably 20 to 35 mass parts) per 100 mass parts of the nonmagnetic powder in order to obtain various effects of the above-mentioned conductive oxide. Furthermore, in the event the above-mentioned conductive oxide powder is mixed to the back-coat layer, the conductive oxide powder is added in an amount of 30 to 100 mass parts but preferably 40 to 100 mass parts, or more preferably 50 to 90 mass parts, per 100 mass parts of binder.

[0018]

Moreover, the above-mentioned conductive oxide powder may be dispersed together with the binder, lubricant, solvent, etc., in advance so as to subsequently add such a dispersion liquid to a separately dispersed magnetic coating material, nonmagnetic coating material or back-coat coating material. This way is preferable because not only is the coating liquid for the magnetic layer obtained with an improved dispersion property, but it also becomes possible to obtain a smoother tape surface and reduce magnetic pinholes.

[0019]

As to the manufacture of the conductive oxide powder, it can be manufactured through a publicly known, worked or described method. Examples of such a publicly known, worked or described method include the chemical preparation method by way of chemical reactions and the physical preparation method by way of physical phenomena in a vacuum. More specific examples include the spray method, CVD method, vacuum evaporation method, the ARE method ( vacuum evaporation method + plasma activation method), sputtering method, etc. For example, as a method of manufacturing a tin-doped indium oxide powder, an alkali solution (ammonia solution which contains ammonium bicarbonate) is added to an aqueous solution mixture of indium trichloride ( $\text{InCl}_3$ ) and tin dichloride ( $\text{SnCl}_2$ ) (superior particle-size distribution can be obtained when the alkali solution is added in a short time) so as to thereby obtain a coprecipitation product of indium hydroxide and tin hydroxide. After the coprecipitation hydroxide thus obtained is sufficiently rinsed with water to remove impurities, it is dried and processed through dehydration and sintering in an inert gas atmosphere within the temperature range of 300 to 800 degrees C. [The resultant] is pulverized to thereby obtain the tin-doped indium oxide powder. In order to obtain good conductivity, the sintering temperature is preferably within the range of 500 to 800 degrees C. Also, the Sn content in the tin-doped

indium oxide powder is preferably within the range of 0.5 to 30 mass% based on the conversion in terms of  $\text{SnO}_2$ .

[0020]

### **[Magnetic Layer]**

The magnetic layer in the magnetic recording medium according to the present invention primarily contains a ferromagnetic powder and a binder but may additionally contain the above-mentioned conductivity oxide powder and other additives, etc., on an as-needed basis. The following is an explanation of the magnetic layer in the magnetic recording medium according to the present invention, doing so by separately addressing the ferromagnetic powder, binder and additives, as well as the characteristics of the magnetic layer.

[0021]

### **1. Ferromagnetic Powder**

While the type of the ferromagnetic powder contained in the magnetic layer is not particularly limited insofar as it is capable of achieving the purpose of the present invention, it is preferably a ferromagnetic metal powder or a hexagonal ferrite magnetic powder that exhibits superior magnetic conversion characteristics.

[0022]

### **<Ferromagnetic Metal Powder>**

The ferromagnetic metal powder contained in the magnetic layer may be, for example, a Co-containing ferromagnetic metal powder that consists primarily of  $\alpha$ -Fe, but preferably it is a ferromagnetic metal powder with the Co/Fe [ratio] between 3 and 45 at.%, or more preferably a ferromagnetic metal powder with the Co/Fe [ratio] between 8 and 40 at.% or most preferably between 15 and 35 at.%. When the Co/Fe [ratio] is within the range between 3 and 45 at.% is preferable because not only does it become possible to obtain the magnetic coercive force ( $H_c$ ) and saturated magnetization property ( $\sigma_s$ ), which are required for the magnetic recording medium according to the present invention, but it also becomes possible to obtain particles of a uniform shape with a small crystallite size and to achieve superior preservation stability.

[0023]

The above-mentioned the ferromagnetic metal powder may contain other components in addition to Fe and Co. The other components may be selected as appropriate so as to thereby obtain the particles with improved characteristics in terms of both the durability against running motions and the electromagnetic conversion characteristics. Examples of such components include Al; rare earth elements such as Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,

Tm, Yb and Lu; and other elements such as Na, Ca, Ni, Si, S, Ti, V, Cr, Cu, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, P, Mn, Zn, Sr and B.

[0024]

The above-mentioned ferromagnetic metal powder preferably contains at least one or more kind of the above-mentioned rare earth elements. Typically, such rare earth elements) are preferably at least one or more kinds selected from a group consisting of Y, La, Ce, Nd and Sm, the total amount of which is preferably within the range of 1 to 15 at.% but preferably 2 to 12 at.% or more preferably 3 to 10 at.% relative to the Fe.

[0025]

And, when the above-mentioned ferromagnetic metal powder contains Al, the total amount of the rare earth element(s) may typically be within the range of 40 to 250 at.% but preferably 50 to 200 at.% relative to the Al. Also, the shape of the above-mentioned ferromagnetic metal powder may be any of an acicular form, riziform, fusiform, etc., insofar as it satisfies the magnetic properties and the pulverulent body size mentioned in a later section. This is provided, however, that, in view of smoothing the surface of the magnetic layer, it is preferable to use a fusiform powder whose mean long-axis length is extremely short, thereby making it possible to obtain homogeneous powder. The fusiform particles are not particularly limited, and it may be manufactured through a conventional publicly known, worked or described method, examples of which include the following method:

[0026]

Ferrous salt (e.g.,  $\text{FeCl}_2$ ), a cobalt salt (e.g.,  $\text{CoCl}_2$ ) solution (preferably, pH 5- 8) and an alkali carbonate solution (preferably an NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution) are caused to react with respect to one another, thereby producing an  $\text{FeCO}_3$  suspension liquid. The suspension liquid thus obtained is oxidized as air is infused therein. It is further oxidized at a temperature above normal (preferably, 30 to 80 degrees C), thereby forming fusiform goethite. Subsequently, a solution of a Co-containing compound (e.g., cobalt sulfate, cobalt chloride, etc.), a compound containing a rare earth element (e.g., chloride, nitrate, etc.), an Al-containing compound (e.g., sodium aluminate, sodium metaaluminate, etc.) etc., is added and mixed into the suspension liquid concerned so as to thereby prepare a fusiform-goethite suspension liquid containing such compounds. In this event, the Co-containing compound preferably added before adding the compound containing the rare earth element and the compound containing Al. Also, the addition of the Co-containing compound, the compound containing rare earth element and the Al-containing compound to the aforementioned suspension liquid containing fusiform goethite may be performed after removing NaCl, NaOH, etc., doing so by means of water-rinsing / filter press, etc. Subsequently, this suspension liquid is subjected to vacuum filtration with an Oliver filter, etc., followed by the granulation and the drying process for the reduction. The reduction

process may be implemented through use of a stationary reduction furnace or a fluidized-bed reduction furnace. The reduction temperature is preferably provided through a stream of hydrogen controlled at approximately 300 to 580 degrees C.

[0027]

It is preferable to subsequently render gradual oxidation in order to form an oxide layer on the powder thus obtained. Examples of the method for gradual oxidation include the following:

A method involving the immersion in an organic solvent followed by a drying process;

A method involving the feeding of an oxygen-containing gas after the immersion in an organic solvent to form an oxidized film on the surface followed by a drying process;

A method of forming an oxide film on the surface without use of an organic solvent, but through the adjustment of the partial pressures of the gaseous oxygen and the inert gas;

Etc.

However, the gradual oxidation that uses the gaseous-phase reaction is preferable because it enables the formation of homogeneous oxide layers.

[0028]

Also, the method for manufacturing monodispersed hematite particles and the method for manufacturing a ferromagnetic metal powder according to the specification of JP,7-109122,A, the application of which has been previously filed by the applicant for this patent application (the method of treating monodispersed hematite particles or--as needed--the geothite thereof with the above-mentioned Co-containing compound, rare-earth-element-containing compound, Al-containing compound, etc., followed by the reduction process) may be used as appropriate in order to prepare the above-mentioned fusiform magnetic powder.

[0029]

The size, acicular ratio, etc., for the particles of the ferromagnetic metal powder may be obtained as follows: In the present specification, the size of various pulverulent substances such as the ferromagnetic metal powder as well as the hexagonal ferrite magnetic powder and nonmagnetic powder mentioned in a later section (hereinafter referred to as the "pulverulent body size") can be obtained by means of high-resolution transmission-type electron microscopic photographs. Hence, (1) the pulverulent body size is indicated with the length of the long axis constituting the pulverulent body (i.e., the long-axis length) in the case the shape of the pulverulent body is acicular, fusiform or columnar; whereas, (2) it is indicated with the maximum

major axis of the tabular plane or the bottom surface in the case the shape of the pulverulent body is tabular or columnar (provided, however, that the thickness or the height are smaller than the maximum major axis of the tabular plane or the bottom surface), and (3) it is indicated with the equivalent circle diameter when the shape of the pulverulent body is spherical, polyhedral or in an indeterminate form state, etc., and the long axis constituting the pulverulent body cannot be specified based on the shape. It should be noted that the equivalent circle diameter herein can be obtained through the circular projection technique.

[0030]

Also, the mean pulverulent-body size of said pulverulent body is an arithmetical mean of the above-mentioned pulverulent body size as obtained through the above-mentioned measurement of approximately 300 primary particles. The primary particle refers to an independent pulverulent body with no aggregation. Also, the mean acicular ratio of said pulverulent body refers to an arithmetical mean of the values of (Long-axis length / Short-axis length) of each pulverulent body as obtained by measuring the length of the short axis (i.e., the short-axis length) of the pulverulent body through the above-mentioned measurement. Here, the short-axis length refers to the length of the short axis constituting the pulverulent body in the case of the above-mentioned definition (1) of the pulverulent body size. Similarly, in the case of the definition (2), it refers to the thickness or height, respectively. And in the case of the definition (3), there is no distinction between the long axis and the short axis, and therefore (Long-axis length / Short-axis length) shall be herein assumed as "1" for the sake of simplicity. And, when the shape of the pulverulent body is specific, e.g., in the case of the above-mentioned definition (1) of the pulverulent body size, the mean pulverulent-body size is referred to as the mean long-axis length. And, in the above-mentioned definition (2), the mean pulverulent-body size is referred to as the mean tabular diameter, and the arithmetical mean of the maximum major axis/thickness or height is referred to as the "mean tabular ratio." Meanwhile, in the above-mentioned definition (3), the mean pulverulent-body size is referred to as the mean particle diameter.

[0031]

The mean long-axis length of the particles of the ferromagnetic metal powder is 0.03 to 0.13  $\mu\text{m}$  but preferably 0.03 to 0.10  $\mu\text{m}$  or more preferably 0.03 to 0.08  $\mu\text{m}$ . It is preferable if said mean long-axis length is at least 0.03  $\mu\text{m}$  or more because it will prevent the magnetic coercive force ( $H_c$ ) from becoming extremely low and is therefore suitable for the present invention. Also, the mean acicular ratio of the ferromagnetic metal powder is typically 2.5 to 10 but preferably 3.0 to 8.0. The crystallite size is typically 70 to 200 Å but preferably 80 to 190 Å or more preferably 90 to 180 Å. The BET specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) is typically 35 to 85  $\text{m}^2/\text{g}$  but preferably 40 to 80  $\text{m}^2/\text{g}$  or more preferably 45 to 75  $\text{m}^2/\text{g}$ .



[0032]

The coefficient of variance for the long-axis length of the above-mentioned ferromagnetic metal powder can be obtained by centupling the numerical value ( $\sigma/d$ ) as calculated by dividing the standard deviation  $\sigma$  of the intralayer the long-axis length by the intralayer mean long-axis length  $d$ ; and the preferable range is typically 0% to 25%. Also, the intralayer monocrystal rate of the ferromagnetic metal powder can be obtained by dividing the number of particles, which have been generated from a single crystal, by the total number of observed particles followed by the multiplication by a hundred; and the preferable range is typically 30% or more. The coefficient of variance for the intralayer the long-axis length and the intralayer monocrystal rate can be obtained through the same method as the measurement method of the aforementioned intralayer mean long-axis length.

[0033]

The saturated magnetization property ( $\sigma_s$ ) of the above-mentioned ferromagnetic metal powder is typically within the range of 75 to 170 A·m<sup>2</sup>/kg but preferably 75 to 155 A·m<sup>2</sup>/kg or more preferably 80 to 145 A·m<sup>2</sup>/kg. As long as the saturated magnetization property ( $\sigma_s$ ) is above 75 A·m<sup>2</sup>/kg, the SFD will not dramatically increase, thereby preventing the diminishment of output. Also, as long as it is below 170 A·m<sup>2</sup>/kg, demagnetization change will be minor, thereby allowing sufficient dispersion and thus making it possible to improve the surface properties of the magnetic layer. As to the above-mentioned saturated magnetization property ( $\sigma_s$ ), the higher the value is within the above-mentioned range, the more it becomes possible to increase the additive amount of the conductive oxide powder that can be contained within the same layer, as referred to hereinafter. This makes it possible to improve the dispersion property and smoothen the magnetic layer surface. The detailed description shall be provided in a later section of "Conductive Oxide Powder."

[0034]

The moisture content of the ferromagnetic metal powder used in the present invention is preferably 0.1 to 2.5 mass%. It is preferable to optimize the moisture content of the ferromagnetic metal powder according to the type of the binder. It is preferable to optimize the pH of the ferromagnetic metal powder through the combination with the binder to be used. The range is typically 5 to 12 but preferably 6 to 11. The stearic-acid adsorption amount (scale at the basic site on the surface) of the ferromagnetic metal powder is typically 1 to 15  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  but preferably 3 to 10  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  or more preferably 5 to 9  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ .

[0035]

When the above-mentioned ferromagnetic metal powder with a high stearic-acid adsorption amount is used, it is preferable to modify the surface of the ferromagnetic metal powder with an organic matter, which has a greater adsorption capability, in the process of fabricating the

magnetic recording medium, because in that way it becomes possible to lower the frictional coefficient by a large amount of free fatty acid on the tape surface. Additionally, although the ferromagnetic metal powder may contain soluble inorganic ions of Na, Ca, Fe, Ni, Sr,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{SO}_4$ , Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ , etc., essentially it is preferable if such ions do not exist. However, the ions will not particularly affect the characteristics if the total amount of every ion is approximately 300 ppm or less. As described in JP,9-231546,A, it is preferable to use a ferromagnetic metal powder, with which the amount of complex formation with benzohydroxamic acid is low, in order to prevent the generation of fatty-acid irons and fatty-acid metal salts in the tape. Also, the SFD (Switching Field Distribution) of the ferromagnetic metal powder itself is preferably low. Accordingly, it is necessary to reduce the distribution of the magnetic coercive force ( $H_c$ ) of the ferromagnetic metal powder. It is preferable for high-density digital magnetic recording when the tape's SFD is low because it will lead to a sharp magnetization inversion and a small peak shift. Examples of the methods used to reduce the distribution of the magnetic coercive force ( $H_c$ ) include the following:

A method of improving the particle-size distribution of the goethite in the ferromagnetic metal powder;

A method of using monodispersed  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;

A method of preventing the interparticle sintering;

Etc.

[0036]

#### <Hexagonal Ferrite Magnetic Powder>

Hexagonal ferrite magnetic powder may be used as the ferromagnetic powder to be contained in the magnetic layer of the magnetic recording medium according to the present invention. Examples of the hexagonal ferrite magnetic powder include the respective substitution products, Co-substituted products, etc., of barium ferrite, strontium ferrite, lead ferrite and calcium ferrite. More specific examples include magnetoplumbite-type barium ferrite and strontium ferrite, particularly magnetoplumbite-type barium ferrite and strontium ferrite, which partially contain a spinel phase, etc. Also, other than the prescribed atoms, the hexagonal ferrite magnetic powder may contain atoms such as Al, Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, P, Co, Mn, Zn, Ni, Sr, B, Ge, Nb, etc. Generally, chemical elements such as Co-Ti, Co-Ti-Zr, Co-Nb, Co-Ti-Zn, Co-Zn-Nb,

Ni-Ti-Zn, Nb-Zn, Ni-Ti, Zn-Ti and Zn-Ni, may be added to the [hexagonal ferrite magnetic powder] used herein. In view of SFD, a pure magnetoplumbite-type ferrite is pre more preferable to a complex-type ferrite containing many spinel layers. Examples of the methods used to control the magnetic coercive force (Hc) include the following:

A method of controlling the composition, particle diameter and particle thickness;

A method of controlling the thickness of the spinel phase in the hexagonal ferrite;

A method of controlling the amount of substitution elements in the spinel phase;

A method of controlling the place of the spinel phase's substitution site;

Etc.

[0037]

The hexagonal ferrite magnetic powder used in the present invention is typically a hexagonal-tabular pulverulent body. Additionally, the mean tabular diameter of the hexagonal ferrite magnetic powder is within the range of 10 to 50 nm but preferably 10 to 35 nm or more preferably 12 to 28nm. It is preferable if the mean tabular diameter of the hexagonal ferrite magnetic powder is 10 nm or more because appropriate saturated magnetization properties ( $\sigma_s$ ) and specific surface area can be obtained, thereby providing good dispersion property. Meanwhile, when the mean tabular diameter is 50 nm or less it becomes possible to control the noise of the magnetic recording medium to a low level. Also, it is particularly preferably when a hexagonal ferrite magnetic powder with a mean tabular diameter of 35 nm or less and the conductivity oxide powder mentioned in a later section are combined, because it will make it possible to adopt a transparent magnetic layer, thereby making it possible to optically record servo signals, etc., in the layer under the magnetic layer.

[0038]

The mean thickness of the hexagonal ferrite magnetic powder is typically 2 to 15nm but preferably 4 to 10 nm, in particular. Furthermore, the mean tabular ratio is 1.5 to 5 but preferably 1.5 to 4 or more preferably 2 to 3.8. When the mean tabular ratio is within the range of 1.5 to 5, superior productivity and an appropriate particle-size distribution can be obtained, thereby making it possible to inhibit the occurrence of stacking and obtain superior orientation. Also, the particle-size distribution (indicated by the fluctuation rate: standard deviation/mean value) of the mean tabular diameter and the mean thickness is 30% or less but preferably 25% or less. The

magnetic anisotropy field ( $H_k$ ) can be increased through the adjustment of the composition and shape (tabular thickness and tabular ratio) of the hexagonal ferrite. A large magnetic anisotropy field ( $H_k$ ) can increase the magnetic anisotropic constant ( $K_u$ ) and is therefore preferable in order to enhance thermal stability of magnetization.

[0039]

The BET specific surface area ( $S_{BET}$ ) of the above-mentioned hexagonal ferrite magnetic powder is typically 25 to 100 m<sup>2</sup>/g but preferably 40 to 80 m<sup>2</sup>/g. When it is within the range of 25 m<sup>2</sup>/g to 100 m<sup>2</sup>/g, the noise can be controlled at a low level as well the dispersion is enabled, thereby making it possible to smoothen the surface of the magnetic layer. The moisture content is preferably 0.3 to 2.5%. It is more preferable to optimize the moisture content of said magnetic particles according to the type of the binder. It is preferable to optimize the pH of said magnetic particles with the combination with the binder to be used. The range is typically pH 4 to 12 but preferably pH 6 to 10. The stearic-acid adsorption amount (scale at the basic site on the surface) of the hexagonal ferrite magnetic powder is typically 1 to 15  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  but preferably 3 to 10  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  or more preferably 5 to 9  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . When a magnetic powder with a high stearic-acid adsorption amount is used, it is preferable to fabricate a magnetic recording medium, the surface of which has been modified with an organic matter having a high adsorption property on the surface, because in that way it becomes possible to increase the amount of free fatty acid on the tape surface, thereby lowering the frictional coefficient

[0040]

On an as-needed basis, the above-mentioned hexagonal ferrite magnetic powder may be surface-treated with Al, Si, P, Zr, Mg or the oxide, hydroxide, etc., thereof.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nH}_2\text{O}$  or  $\text{SiO}_2/\text{nH}_2\text{O}$  is preferably used for the surface treatment, and it is preferable to alter the amount and ratio according to the binder to be used. The amount of the oxide, etc., is preferably 0.1 to 10 mass% relative to said hexagonal ferrite magnetic powder because the adsorption of lubricant (such as fatty acid) will be 100 mg/m<sup>2</sup> or less after the surface treatment. Additionally, said magnetic powder may contain soluble inorganic ions of Na, Ca, Fe, Ni, Sr,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{SO}_4$ , Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ , etc. Although it is essentially preferable if such ions do not exist, the ions will not particularly affect the characteristics if the total amount of each ion is approximately 300 ppm or less. Also, the saturated magnetization property ( $\sigma_s$ ) is 35 A·m<sup>2</sup>/kg or more but preferably 40 A·m<sup>2</sup>/kg or more. And, the tap density is preferably 0.5g/ml or more, but more preferably 0.8g/ml or more.

[0041]

Examples of the method for the preparation of the above-mentioned hexagonal ferrite magnetic powder include the glass crystallization method, coprecipitation method, hydrothermal-reaction method, etc.; provided, however, that any preparation method may be employed in the present

invention insofar as the method allows to obtain fine particles with good particle-size distribution. An example of the method for the preparation of fine particles of the hexagonal ferrite magnetic powder is illustrated in the following:

[0042]

The composition except for  $B_2O_3$  is dissolved in 120°C citric acid. The starting materials are homogeneously mixed while the temperature is maintained at approximately 200 degrees C and then processed through hydrolysis at 450 degrees C, followed by the sintering at 600 degrees C in air for the removal of free carbon. Subsequently,  $B_2O_3$  is added and sufficiently mixed with a powder mixer. [The mixture] is then put in a crucible with an agitator (manufactured by Pt-Rh), in which [the mixture] is melted at 1330 degrees C for 2 hours. [The meltage] is jet out and fed between the rotating stainless-steel twin cooling rollers, thereby obtaining the amorphous body, which is then subjected to a pulverization process. Subsequently, the amorphous body is spread into the 2cm thickness within a ceramic container and conveyed into an electric furnace that is maintained at 650 degrees C, whereupon it is retained for 2 hours in the electric furnace, immediately after which [the amorphous body] is conveyed into an electric furnace that is maintained at 850 degrees C, whereupon it is retained for 3 hours in the electric furnace. Subsequently, the treated material is loaded into a room-temperature metallic hopper and then cooled to thereby obtain the crystal powder. Said crystal powder is pulverized with a planetary mill and then immersed in a 2mol/l acetate solution, in which it is retained at 80 degrees C for 5 hours to thereby remove the glass component and collect micro crystallites through filtration. The micro crystallites thus collected are rinsed with a large volume of ion-exchanged water and dried at 100 degrees C after the water is drained therefrom.

The micro crystallites are further processed through a compaction treatment with a muller to thereby obtain the ferromagnetic powder. According to the X-ray diffraction analysis, this ferromagnetic powder exhibits a magnetoplumbite structure. It should be noted that, as to the manufacturing raw materials of the hexagonal ferrite magnetic powder, various compounds can be weighed by oxide conversion as follows:

$B_2O_3$  4.7 mol;  
 $BaCO_3$  10.0 mol;  
 $Fe_2O_3$  12.5 mol;  
 $CoCO_3$  0.625 mol;  
 $ZnO$  0.2 mol; and  
 $Nb_2O_5$  0.11 mol.

[0043]

### 3. Binder

A publicly known, worked or described conventional thermoplastic resin, thermosetting resin and reactive resin as well as a mixture thereof may be used as the binder used in the magnetic layer of the present invention. (It should be noted that the same applies to the nonmagnetic layer mentioned in a later section). The thermoplastic resin that may be used herein, for example, has the glass transition temperature of -100 to 150 degrees C, the number-average molecular weight of 1,000 to 200,000 but preferably 10,000 to 100,000, and the polymerization degree of approximately 50 to 1000 or so. Examples of such thermoplastic resins include polymers or copolymers that contain vinyl chloride, vinyl acetate, vinyl alcohol, maleic acid, acrylic acid, acrylic acid ester, vinylidene chloride, acrylonitrile, methacrylic acid, methacrylate ester, styrene, butadiene, ethylene, vinyl butyral, vinyl acetal, vinyl ether, etc., as the constituent units; polyurethane resins; various types of rubber-based resins; etc.

[0044]

And, examples of thermosetting resins or reactive resins include phenol resin, epoxy resin, curable polyurethane resin, urea resin, melamine resin, alkyd resin, acrylic reactive resin, formaldehyde resins, silicone resin, epoxy-polyamide resin, a mixture of polyester resin and isocyanate prepolymer, a mixture of polyester polyol and polyisocyanate, a mixture of polyurethane and polyisocyanate, etc. Details on these resins are described in "Plastic Handbook," published by Asakura Publishing Co., Ltd. It is also possible to use a publicly known, worked or described electron-ray-curable resin in each layer. These examples and the manufacturing methods thereof are described in detail in JP,62-256219,A.

[0045]

The above-mentioned resins may be used independently or in combination, but preferably in combination of polyurethane resin and at least one type selected from vinyl chloride resin, a vinyl-chloride/vinyl-acetate copolymer, a vinyl-chloride/vinyl-acetate/vinyl-alcohol copolymer, a vinyl-chloride/vinyl-acetate/maleic-anhydride copolymer or in said combination that is further combined with polyisocyanate.

[0046]

The structure of polyurethane resin used herein may be any publicly known, worked or described system such as polyester polyurethane, polyether polyurethane, polyether polyester polyurethane, polycarbonate polyurethane, polyester polycarbonate polyurethane, polycaprolactone polyurethane, etc. In regard to all the binders listed herein, in order to obtain more superior dispersion property and durability, it is preferable to introduce, into the binder to be used, at least one or more polar group(s) selected from -COOM, -SO<sub>3</sub>M, -OSO<sub>3</sub>M, -P=O (OM)<sub>2</sub> (in these four, "M" represents a hydrogen atom or an alkali metal base), -OH, -NR<sub>2</sub>, -N<sup>+</sup>R<sub>3</sub> (wherein "R" represents a hydrocarbon group), an epoxy group, -SH, -CN, etc., doing so

through copolymerization or addition reaction on an as-needed basis. The amount of such a polar group is  $10^{-1}$  to  $10^{-8}$  mol/g but preferably  $10^{-2}$  to  $10^{-6}$  mol/g.

[0047]

Specific examples of such binders used in the present invention include:

VAGH, VYHH, VMCH, VAGF, VAGD, VROH, VYES, VYNC, VMCC, XYHL, XYSG, PKHH, PKHJ, PKHC and PKFE, manufactured by Union Carbide;

MPR-TA, MPR-TA5, MPR-TAL, MPR-TSN, MPR-TMF, MPR-TS, MPR-TM and MPR-TAO, manufactured by Nissin Chemical Industry;

1000W, DX80, DX81, DX82, DX83 and 100FD, manufactured by Denki Kagaku Kogyo;

MR-104, MR-105, MR110, MR100, MR555 and 400X-110A, manufactured by Nippon Zeon;

NIPPOLLAN N2301, N2302 and N2304, manufactured by Nippon Polyurethane Industry;

PANDEX T-5105, T-R3080 and T-5201, BURNOCK D-400 and D-210-80, CRISVON 6109 and 7209, manufactured by Dainippon Ink;

Vylon UR8200, UR8300, UR-8700, RV530 and RV280, manufactured by Toyobo;

DAIFERAMINE 4020, 5020, 5100, 5300, 9020, 9022 and 7020, manufactured by Dainichiseika;

MX5004, manufactured by Mitsubishi Chemical;

SANPRENE SP-150, manufactured by Sanyo Chemical;

Saran F310 and F210, manufactured by Asahi Kasei;

Etc.

[0048]

The binder used for the magnetic layer of the present invention may be used within the range of 5 to 50 mass% but preferably within the range of 10 to 30 mass% relative to the total of the conductive oxide powder and the ferromagnetic powder. When using a vinyl chloride-based resin, it may be used in an amount of 5 to 30 mass%; when a polyurethane resin is used, it may be mixed within the range of 2 to 20 mass%; and polyisocyanate is within the range of 2 to 20 mass%, these being preferably used in combination. However, only polyurethane (or only polyurethane and polyisocyanate) may be used, for example, if corrosion of the head is observed due to a slight degree of dechlorination.

[0049]

When polyurethane is used in the present invention, it is preferable if the glass transition temperature is -50 to 150 degree C but preferably 0 to 100 degrees C; the post-rupture elongation is 100 to 2000%; the rupture stress is 0.49 to 98 MPa (0.05 to 10 kg/mm<sup>2</sup>); and the yield point is 0.49 to 98 MPa (0.05 to 10 kg/mm<sup>2</sup>).

[0050]

It is, of course, possible to change the amount of the binders used for the magnetic layer of the present invention, the amount of the vinyl chloride-based resin, polyurethane resin, polyisocyanate or other resins accounting the content of the binder, the molecular weight and the amount of polar groups in each resin, or the physical properties of previously mentioned resins, etc., on an as-needed basis; or rather, these should be optimized. Particularly, when the magnetic layer consists of multiple layers, publicly known technologies, etc., associated with multilayered magnetic layers may be applied. As one illustration of such a case, for example, when a binder is used in a different amount in each layer, the amount of the binder in the nonmagnetic layer mentioned in a later section is increased in order to provide flexibility so as to achieve a good head-touch to the head.

[0051]

Examples of the polyisocyanate that can be used in the present invention include:

Isocyanates, such as tolylene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, naphthylene-1,5-diisocyanate, o-toluidine diisocyanate, isophorone diisocyanate, triphenylmethane triisocyanate, etc.;

A resulting product of these isocyanates and polyalcohol; or

Polyisocyanate produced through the condensation of isocyanates;

Etc.



Commercially available product names of these isocyanates are as follows:

Coronate L, Coronate HL, Coronate 2030, Coronate 2031, Millionate MR and Millionate MTL, manufactured by Nippon Polyurethane Industry;

Takenate D-102 Takenate D-110N, Takenate D-200, and Takenate D-202, manufactured by Takeda Pharmaceutical;

Desmodur L, Desmodur IL, Desmodur N and Desmodur HL, manufactured by Sumitomo Bayer;

Etc.

These may be used in each layer, independently or in combination of two or more by utilizing the differences in their curing reactivity.

[0052]

#### **4. Carbon Black**

The magnetic layer in the present invention may contain the aforementioned conductive oxide powder in order to improve the dispersion property. However, it may further contain carbon black in addition to the aforementioned conductive oxide powder. Example of such carbon black include the furnace type for rubber, thermal type for rubber, black for pigment applications, conductive carbon black, acetylene black, etc. It is preferable that the specific surface area of the carbon black is 5 to 500 m<sup>2</sup>/g. the DBP oil absorption is 10 to 400 ml/100 g, the mean particle diameter is 5 to 300 nm. The pH is 2 to 10, the moisture content is 0.1 to 10 mass%, and the tap density is 0.1 to 1 g/ml. Specific examples of the carbon black that can be used in the present invention include the following:

BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 905, 800, 700, and VULCAN XC-72, manufactured by Cabot;

#80, #60, #55, #50, #35, manufactured by Asahi Carbon;

#2400B, #2300, #900, #1000#30, #40 and #10B, manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation;

CONDUCTEX SC, RAVEN 150, 50, 40, 15 and RAVEN-MT-P, manufactured by Colombian Carbon;

Ketjen Black EC, manufactured by Akzo;

Etc.

The carbon black may be surface-treated with a dispersant, etc., or it may be grafted with a resin for use, or it may comprise a partially graphitized surface. Additionally, before the carbon black is added to the magnetic coating material, it may be dispersed in a binder. These carbon blacks can be used independently or in combination. When a carbon black is used, it is preferably used in an amount of 0.1 to 30 mass% relative to the amount of magnetic material. Carbon black exerts, in the magnetic layer, benefits such as the prevention of static charge, the reduction of frictional coefficient, light blocking effect, the improvement of film strength, etc., such benefits varying based on the type of carbon black that is used.

[0053]

Therefore, it is of course possible to properly distinguish the use of the above-mentioned carbon blacks according to the intended purpose, doing so based on the previously stated various characteristics such as the particle size, oil absorption, electrical conduction, pH etc., through the variation of the type, amount and combination in the magnetic layer, the nonmagnetic layer or back-coat layer mentioned in a later section. For the list of carbon blacks that can be used in the magnetic layer according to the present invention, "Carbon Black User's Guide" (compiled by the Carbon Black Association) serves as a reference, for example.

[0054]

## **5. Abradant**

The magnetic layer in the present invention may contain an abradant in order to provide a head cleaning effect or to reinforce the coated film. The abradant's mean particle diameter (the mean acicular ratio of 1 or approximately 1) is typically 0.01 to 3  $\mu\text{m}$  but preferably 0.05 to 1.0  $\mu\text{m}$ . And, the mean long-axis length is greater than 0.20  $\mu\text{m}$  but 3  $\mu\text{m}$  or less or preferably 1.0  $\mu\text{m}$  or less. Also, the Mohs hardness is typically 5 or more.

[0055]

As such an abrasant, for example, primarily a publicly known, worked or described material with a Mohs hardness of 5 or more, such as  $\alpha$ -alumina with a pregelatinization rate of 90% or higher,  $\beta$ -alumina, silicon carbide, chromic oxide, cerium oxide,  $\alpha$ -ferrous oxide, corundum, silicon nitride, silicon carbide, titanium carbide, titanium oxide, silicon dioxide, boron nitride, etc., may be used independently or in combination. Also, a composite body of these abrasants (wherein an abrasant is surface-treated by another abrasant) may be used. Although these abrasants may contain compounds or chemical elements other than the primary component, there will be no change in the effect if the primary component is 90 mass% or more.

The narrower the particle-size/granularity distribution of the abrasant is, the more it is preferable in order to enhance the electromagnetic conversion characteristics. In order to improve durability, it is also possible to combine abrasants of different particle sizes on an as-needed basis, or the same effect can be obtained even with a single abrasant by expanding the particle-size distribution. Also, it is preferable that the tap density is 0.3 to 1.5g/ml, the moisture content is 0.1 to 5 mass%, pH is 3 to 11, and the specific surface area is 10 to 80 m<sup>2</sup>/g. The shape of the abrasant used in the present invention may be any of the acicular, spherical and cube shape, but preferably a part of the shape constituting an angle.

[0056]

The specific examples of the abrasant include:

AKP-10, AKP-12, AKP-15, AKP-20, AKP-30, AKP-50, AKP-80, AKP-100, AKP-1520, AKP-1500, HIT-50, HIT-60A, HIT-60G, HIT-70, HIT-80, HIT-82, HIT-100, Sumicorundum AA-03 and AA-04, which are manufactured by Sumitomo Chemical Co., Ltd.;

G5, G7, S-1 and Chromic Oxide K, manufactured by Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.;

UB40B, manufactured by UYEMURA;

WA8000 and WA10000, which are manufactured by Fujimi Abrasives;

Micron Size Diamonds (grades of 0 to 1/4, 0 to 1/6 and 0 to 1/8; by manufacturers such as Tomei Diamond, LANDS, DuPont, GE, etc.);

TF100, TF140 and TF180, which are manufactured by Toda Kogyo;

Etc.

The total amount of these abrasants is added typically within the range of 0 to 20 mass parts but preferably 0 to 15 mass parts per 100 mass parts of the ferromagnetic metal powder. Sufficient durability is obtained when an abrasant is contained. Moreover, the abrasant is preferably contained in an amount of 20 mass parts or less because it will prevent the deterioration of the surface properties and the packing ratio. It should be noted that the above-listed abrasants may be added to the magnetic coating material after it is pre-processed through a dispersion treatment with the aforementioned binder.

[0057]

## 6. Other Additives

As appropriate, other additives such as lubricants, antistatic agents, dispersants, auxiliary dispersion agents, plasticizers, etc., may be used in the magnetic layer according to the present invention. Examples of such additives include:

Molybdenum disulfide, tungsten disulfide, graphite, boron nitride, graphite fluoride, silicone oil, polar-group-containing silicone, fatty-acid-modified silicone, fluorine-containing silicone, fluorine-containing alcohol, fluorine-containing ester, polar-group-containing perfluoropolyether, polyolefin, polyglycol, alkyl phosphate ester and the alkali metal salt thereof, alkyl sulfate ester and the alkali metal salt thereof, polyphenylether, phenyl phosphonic acid,  $\alpha$ -naphthyl phosphate, phenyl phosphate, diphenyl phosphoric acid, p-ethylbenzene phosphonic acid, phenyl phosphinic acid, aminoquinones, various types of silane coupling agent and titanium coupling agent;

Fluorine-containing ester alkyl sulfate and the alkali metal salt thereof;

Monobasic fatty acid having 10 to 24 carbon atoms (with the unsaturated bonds being contained or branched), and the metal salt thereof (Li, Na, K, Cu, etc.); or

Mono-fatty acid ester, di-fatty acid ester or tri-fatty acid ester, which consists of the following:

Monohydric, dihydric, trihydric, tetravalent, pentavalent or hexavalent alcohol having 12 to 22 carbon atoms (with the unsaturated bonds being contained or branched);

Alkoxy alcohol having 12 to 22 carbon atoms (with the unsaturated bonds being contained or branched);

Monobasic fatty acid having 10 to 24 carbon atoms (which may contain unsaturated bonding or may be branched); and

Any one of monohydric, dihydric, trihydric, tetravalent, pentavalent or hexavalent alcohol having 2 to 12 carbon atoms (with the unsaturated bonds being contained or branched);

Fatty acid ester of monoalkyl ether of an alkylene oxide polymer;

Fatty acid amide having 8 to 22 carbon atoms;

Aliphatic amine having 8 to 22 carbon atoms;

Etc.

[0058

The specific examples of the fatty acid may include capric acid, caprylic acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, behenic acid, oleic acid, elaidic acid, linolic acid, linolenic acid, isostearic acid, etc., for example. The specific examples of the esters may include butyl stearate, octyl stearate, amyl stearate, isooctyl stearate, butyl myristate, octyl myristate, butoxy ethyl stearate, butoxy diethyl stearate, 2-ethylhexyl stearate, 2-octyldodecyl palmitate, 2-hexyldodecyl palmitate, isohexadecyl stearate, oleyl oleate, dodecyl stearate, tridecyl stearate, erucic acid oleyl, neopentyl glycol didecanoate, ethylene glycol dioleoyl, etc. The specific examples of the alcohols may include oleyl alcohol, stearyl alcohol, lauryl alcohol, etc. Also, the following surfactant agents may be used:

Nonionic surfactant agents, such as the alkylene oxide system, the glycerin system, the glycidol system, an alkyl phenol ethylene oxide adduct, etc.,

Cationic surfactant agents, such as cyclic amine, ester amide, quaternary ammonium salts, hydantoin derivative, heterocyclic rings, phosphoniums or sulfoniums, etc.,

Anionic surfactant agents containing acidic groups, such as carboxylic acid, sulfonic acid, phosphoric acid, organosulfate group, organophosphate group, etc.,

Ampholytic surfactant agents, such as amino acids, aminosulfonic acids, amino alcohol-derived sulfuric acids or ester phosphates, the alkyl betaine type, etc.,

Etc.

These surfactant agents are described in details in the "Surfactant Agent User's Guide" (published by Sangyo Tosho Publishing Co., Ltd.). These lubricants, antistatic agents, etc., do not necessarily have to be 100% pure, but may contain impurities (such as isomers, unreacted substances, side reaction products, decomposition products, oxides, etc.) other than the primary component. These impurities are preferably 30 mass% or less but more preferably 10 mass% or less.

[0059]

The lubricants and surfactant agents used in the present invention should respectively have distinct physical actions. The type and amount as well as the ratio of lubricants used in combination to generate a synergistic effect should be defined optimally according to the intended purpose. For example, while the possible options include the use of the following [additives] in the magnetic layer and the nonmagnetic layer mentioned in a later section, it should be understood that [the present invention] is limited to the examples listed herein:

Fatty acids with different melting points are used, respectively, so as to thereby adjust the oozing out to the surface;

Esters with different boiling points, melting points or polarities are used, respectively, so as to thereby adjust the oozing out to the surface;

The amount of the surfactant agent is adjusted so as to improve the coating stability;

The additive amount of the lubricant is increased in the nonmagnetic layer mentioned in a later section so as to improve the lubrication effect;

Etc.

In general, the total amount of the lubricant is typically within the range of 0.1 to 50 mass% but preferably 2 to 25 mass% relative to the ferromagnetic powder and the conductive oxide powder.

[0060]

Also, all or a part of the additives used in the present invention may be added during any of the processes involving the manufacture of the magnetic coating material. The examples include the case of mixing [the additives] with the magnetic material before the kneading process, the case of adding [the additives] during the kneading process involving a magnetic material, binder and solvent, the case of adding [the additives] during the dispersion process, the case of adding [the additives] after dispersion, the case of adding [the additives] immediately before the coating application, etc. Also, depending on the intended purpose, such a purpose may be achieved by coating and thus applying a part of or all of the additives after the coating application of the magnetic layer, or through the simultaneous or sequential coating application. Also, depending on the intended purpose, a lubricant may be coated and thus applied to the magnetic layer surface after the calendering process or after the slit completion.

[0061]

The organic solvent used in the present invention may be any publicly known, worked or described organic solvent. For example, the following may be used at an arbitrary ratio:

Ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, cyclohexanone, isophorone, tetrahydrofuran, etc.;

Alcohols such as methanol, ethanol, propanol, butanol, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, methyl cyclohexanol, etc.;

Esters such as methyl acetate, butyl acetate, isobutyl acetate, isopropyl acetate, lactic acid ethyl, glycol acetate, etc.;

A glycol ether system, such as glycol dimethyl ether, glycol monoethyl ether, dioxane, etc.,

Aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, xylene, cresol, chlorobenzene, etc.,

Chlorinated hydrocarbon, such as methylene chloride, ethylene chloride, carbon tetrachloride, chloroform, ethylene chlorohydrine, dichlorobenzene, etc.,

N,N-dimethylformamide, hexane, etc.

[0062]

These organic solvents do not necessarily have to be 100% pure, but may contain impurities (such as isomers, unreacted substances, side-reactants, decomposition products, oxides, moisture content, etc.) in addition to the main components. The content of such impurities is preferably 30% or less but more preferably 10% or less. For the organic solvents used in the present invention, the same type is preferably used for the magnetic layer and the nonmagnetic layer. The additive amount may vary. It is essential that a solvent with high surface tension (cyclohexanone, dioxane, etc.) is used for the nonmagnetic layer increase the coating stability. To be more specific, it is essential that the arithmetic mean value of the upper layer's solvent composition is not lower than the arithmetic mean value of the lower layer's solvent composition. In order to improve the dispersion property, the polarity is preferably strong to some extent, i.e., a solvent with a dielectric constant of 15 or more is preferably contained in 50% or more of the solvent composition. Also, the solubility parameter is preferably 8 to 11.

[0063]

## 7. Characteristics of the Magnetic Layer

The magnetic-layer thickness in the magnetic recording medium according to the present invention is preferably 0.01 to 0.5  $\mu\text{m}$  but more preferably 0.02 to 0.3  $\mu\text{m}$  or most preferably 0.02 to 0.2  $\mu\text{m}$ . When the magnetic-layer thickness is 0.01  $\mu\text{m}$  or more, it becomes possible to secure the residual flux ( $\Phi_r$ ) necessary to function as a medium, thereby preventing the output from becoming insufficient. It also becomes possible to eliminate the occurrence of uneven thickness of the magnetic layer, thereby inhibiting output fluctuation. Meanwhile, it is preferable when the magnetic-layer thickness is 0.5  $\mu\text{m}$  or less because the head is prevented from saturation due to an increase of the residual flux ( $\Phi_r$ ) during reproduction in an MR head, etc.

[0064]

The residual magnetic-flux density  $B_r$  of the magnetic layer in the present invention is preferably within the range of 50 to 500 mT but more preferably 60 to 480mT or most preferably 80 to 460 mT.

If the residual magnetic-flux density is 50 mT or higher, the output will not decrease due to insufficient residual flux ( $\Phi_r$ ) of the medium. Also, when the residual magnetic-flux density is 500 mT or less, the head is prevented from saturation due to an increase of the residual flux ( $\Phi_r$ ) of the medium during reproduction in an MR head, etc. Accordingly, the product  $B_r \cdot \delta$  of the residual magnetic-flux density  $B_r$  and the magnetic-layer thickness  $\delta$  is preferably 5 to 100 mT $\cdot\mu\text{m}$  but more preferably 8 to 80 mT $\cdot\mu\text{m}$  or most preferably 8 to 65 mT $\cdot\mu\text{m}$ . Herein, the



above-mentioned product  $B_r \cdot \delta$  of the residual magnetic-flux density  $B_r$  and the magnetic-layer thickness  $\delta$  indicates the strength of the residual flux ( $\Phi_r$ ) of the medium. The residual flux ( $\Phi_r$ ) suitable for a magnetic head may be selected according to the saturation magnetic flux density ( $B_s$ ) of the head.

[0065]

The magnetic coercive force ( $H_c$ ) in the magnetic layer depends on the performance of the head uses for recording. However, said magnetic coercive force ( $H_c$ ) is preferably 135 kA/m or more in light of the use of a head that uses a material having high saturation magnetic-flux density ( $B_s$ ), such as Fe-Ta-N, as well as for the sake of achieving a high recording density. Meanwhile, as to the upper limit of the magnetic coercive force ( $H_c$ ), [data] can be recorded up to the magnetic coercive force ( $H_c$ ) of 440 kA/m or so when the magnetic layer is thin. Accordingly, the magnetic coercive force ( $H_c$ ) in the magnetic layer containing a ferromagnetic powder is preferably within the range of 135 to 440 kA/m but more preferably 150 to 400 kA/m.

[0066]

The average center-plane surface roughness ( $R_a$ ) of the magnetic layer is 0.5 to 4 nm but preferably 0.8 to 3.5 nm or more preferably 1 to 3 nm. When the  $R_a$  value is within the range of 0.5 to 4 nm, the surface is smooth and there is no running error, and therefore [the magnetic layer] becomes more suitable for high-density recording. This  $R_a$  value is obtained by measuring the magnetic layer surface based on the planar dimension of approximately  $184 \mu\text{m} \times 242 \mu\text{m}$ , doing so through the MIRA method with the use of the optical interferometric three-dimensional roughness meter "HD-2000," manufactured by WYKO (Arizona, USA). The objective lens is set at the magnification of x50 and the intermediate lens is set at the magnification of x 0.5 for the inclination correction and cylindrical correction. In addition to the  $R_a$  value, it is also important (with respect to the surface properties) to reduce the height and the quantity of the surface protrusions.

[0067]

For the magnetic layer surface, it is preferable that the maximum height  $R_{\text{max}}$  is  $0.5 \mu\text{m}$  or less, the ten-point mean roughness  $R_z$  is  $0.3 \mu\text{m}$  or less, the center plane height  $R_p$  is  $0.3 \mu\text{m}$  or less, the center-plane root depth  $R_v$  is  $0.3 \mu\text{m}$  or less, the center-plane area ratio  $S_r$  is 20 to 80% or less, and the mean wave length  $\lambda_a$  is 5 to  $300 \mu\text{m}$  or less. For the surface protrusions of the magnetic layer, It is preferable that the protrusions can be arbitrarily set at the size of  $0.01 \mu\text{m}$  to  $1 \mu\text{m}$  within the range of 0 to 2000 pieces in order to thereby optimize the electromagnetic conversion characteristics and frictional coefficient. Such a [setting] can be readily controlled by controlling the surface properties by means of the substrate's filler by regulating the inorganic particles dispersed in the magnetic layer surface or doing so through the particle diameter and amount of the pulverulent body that can be added to the magnetic layer, through the roll surface

shape during the calendering treatment, etc. Curls are preferably maintained within the range of  $\pm 3$  mm.

[0068]

#### **[Nonmagnetic Layer]**

The magnetic recording medium according to the present invention may have a nonmagnetic layer (lower layer) in addition to the magnetic layer (upper layer). The nonmagnetic layer may contain a nonmagnetic powder and a binder, as well as a conductive oxide powder and (on an as-needed basis) additives in the same manner as the case of the aforementioned magnetic layer.

[0069]

#### **1. Nonmagnetic Powder**

The nonmagnetic powder used for the nonmagnetic layer may be selected as appropriate from the group of inorganic compounds consisting of, for example, metallic oxide, metallic carbonate, metal nitride, metallic carbide, etc. Examples of such inorganic compounds include  $\alpha$ -alumina with a pregelatinization rate of 90% or higher,  $\beta$ -alumina,  $\gamma$ -alumina,  $\theta$ -alumina, silicon carbide, chromic oxide, cerium oxide,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oxy iron hydroxide (goethite, etc.), silicon nitride, TiO<sub>2</sub>, silicon dioxide, tin oxide, magnesium oxide, zirconium dioxide, zinc oxide, barium sulfate, etc. These inorganic compounds may be used independently or in combination. Particularly, in terms of the easy availability, cost, small particle-size distribution and abundant means for functionalization, good compatibility with the magnetic layer, etc., TiO<sub>2</sub>, zinc oxide, oxy iron hydroxide, ferrous oxide, barium sulfate and conductive tin oxide are preferable, but  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) and oxy iron hydroxide (goethite), which also exist in the magnetic layer, is more preferable.

[0070]

The above-mentioned  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite), when used, is preferably obtained by processing a magnetic ferrous oxide or a raw material for use in metals (these having an even particle size) through thermal dehydration and further through an annealing treatment to thereby reduce porosities, followed by a surface treatment with an Al, Si compound on an as-needed basis. Also, when TiO<sub>2</sub> is used, TiO<sub>2</sub> is light catalytic and thus generates radicals upon contact with light, thereby posing a risk of reacting with the binder or lubricant. Accordingly, when TiO<sub>2</sub> is used as the inorganic compound it is preferable to dissolve 1 to 10% of Al, Fe, etc., in the solid state or to treat the surface with Al, Si compound, etc., so as to thereby diminish the catalytic activity.

[0071]

While the shape of the nonmagnetic powder may be any of the acicular form, spherical form, polyhedral form, tabular form and fusiform, it is preferable to select the fusiform. Also, the particle size of the nonmagnetic powder is preferably 0.005 to 0.20  $\mu\text{m}$  but more preferably 0.005 to 0.15  $\mu\text{m}$ . Additionally, as for the particle size of the nonmagnetic powder, nonmagnetic powders having different particle sizes may be combined on an as-needed basis, but the same effect is still achieved even with a single nonmagnetic powder by expanding the particle-size distribution.

[0072]

When the nonmagnetic powder is an acicular metallic oxide, the mean long-axis length of the nonmagnetic powder is preferably 0.005 to 0.20  $\mu\text{m}$  but more preferably 0.005 to 0.15  $\mu\text{m}$  or most preferably 0.005 to 0.13  $\mu\text{m}$ . The mean acicular ratio (Mean long-axis length / Mean short-axis length) is typically 1.0 to 12 but preferably 1.2 to 10. The tap density is typically 0.3 to 1.5 g/ml but preferably 0.4 to 1.3 g/ml. The moisture content of the nonmagnetic powder is typically 0.2 to 5 mass% but preferably 0.3 to 3 mass% or more preferably 0.3 to 1.5 mass%. While the pH of the nonmagnetic powder is typically 2 to 12, the pH within the range between 5.5 and 11 is particularly preferable.

[0073]

The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) of the nonmagnetic powder is 1 to 120  $\text{m}^2/\text{g}$  but preferably 5 to 110  $\text{m}^2/\text{g}$  or more preferably 10 to 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . The crystallite size of the nonmagnetic powder is preferably 40 to 1000  $\text{\AA}$  but more preferably 40 to 800  $\text{\AA}$ . The oil absorption based on DBP (dibutyl phthalate) (i.e., DBP oil absorption) is typically 5 to 100 ml/100 g but preferably 10 to 80 ml/100 g or more preferably 20 to 60 ml/100g. The specific gravity is typically 1.5 to 7 but preferably 3 to 6. The stearic-acid adsorption amount of the nonmagnetic powder is typically 1 to 20  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  but preferably 2 to 15  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  or more preferably 3 to 8  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . When a nonmagnetic powder with a high stearic-acid adsorption amount is used, it is preferable to fabricate a magnetic recording medium by means of modifying the surface with an organic matter having a high adsorption property on the surface, because in that way it becomes possible to reduce the frictional coefficient. The surface of these nonmagnetic powders is preferably surface-treated with an Al, Mg, Si, Ti, Zr, Sn, Sb, Zn, Y compound.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , MgO and the hydrous oxides thereof (but more preferably  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and the hydrous oxides thereof) exhibit a particularly good dispersion property when present in the surface of the nonmagnetic powder. These may be used independently or in combination. Also, a coprecipitated surface-treated layer may be used or a method of providing alumina first and then providing silica for the superficial layer or vice versa may be employed, doing so according to the intended purpose. Also, while the surface-treated layer may be a porous layer according to the intended purpose, in general it is preferably a homogeneous and dense layer.

[0074]

Specific examples of the nonmagnetic powder include:

Nanotite, manufactured by Showa Denko;

HIT-100 and HIT-82, manufactured by Sumitomo Chemical;

Alpha-ferrous-oxides DPN-250BX, DPN-245, DPN-270BX, DPN-550BX, DPN-550RX, DBN-650RX and DAN-850RX, which are manufactured by Toda Kogyo;

Titanium oxides TTO-51B, TTO-55A, TTO-55B, TTO-55C, TTO-55S, TTO-55D and SN-100, which are manufactured by Ishihara Sangyo;

Titanium oxides STT-4D, STT-30D, STT-30, STT-65C and  $\alpha$ -ferrous oxide  $\alpha$ -40, which are manufactured by Titan Kogyo;

Titanium oxides MT-100S, MT-100T and MT-150W, MT-500B, MT-600B, MT-100F and MT-500HD, which are manufactured by TAYCA;

FINEX-25, BF-1, BF-10, BF-20 and ST-M, which are manufactured by Sakai Chemical Industry;

Ferrous-oxides DEFIC-Y and DEFIC-R, manufactured by Dowa Mining;

AS2BM and  $\text{TiO}_2$  P25, manufactured by Nippon Aerosil;

The 100A and 500A, manufactured by Ube Industries; and

The calcination products thereof.

[0075]

The above-mentioned fusiform nonmagnetic powders may be manufactured from various inorganic compounds but preferably from oxy iron hydroxide (goethite) or  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematite). As to the preparation method, said  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  may be made by manufacturing fusiform goethite followed by oxidization, doing so in accordance with the preparation method of fusiform goethite described in the above-mentioned section of ferromagnetic metal powder. As for oxy iron

hydroxide (goethite), it may be made through the method described in JP,10-53421,A. Also, goethite particles may be dehydrated within the temperature range of 200 to 500 degrees C, or--on an as-needed basis--further rendering an annealing process through a heat treatment within the temperature range of 350 to 800 degrees C so as to thereby obtain fusiform  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The reason why an annealing process is rendered through a heat treatment within the above-mentioned temperature range is that the annealing process melts the pole surface side of the dehydrated fusiform  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles thus obtained and thus closes the porosities that are formed on the surface of said particles, thereby making it possible to obtain the smooth surface morphology. Furthermore,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> directly generated through hydrothermal reaction can also be used effectively.

[0076]

Also, a preferable sintering-prevention effect and dispersion effect are obtained by treating the surface of the above-mentioned fusiform goethite particles, which is dehydrated or annealed, with a sintering inhibitor containing chemical elements such as P, Si, B, Al, Zr, Sb and rare earth elements (including Y), thereby causing the aforementioned chemical elements or the compound thereof to adhere the goethite particle surface.

[0077]

As to the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) particles used in the nonmagnetic layer of the present invention, the above-mentioned fusiform  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) particles thus obtained through dehydration or annealing is dispersed in a solution to thereby obtaining a suspension liquid. After the addition of an Al compound and the adjustment of pH, the aforementioned Al compound is applied so as to cover the particle surface of the above-mentioned fusiform  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) particles, followed by the rendition of filtration, water-rinsing, drying, pulverization and--on an as-needed basis--deaeration, compaction treatment {Lit., thick/dense treatment--an obvious input error}. Examples of the Al compound used herein include aluminum salts, such as aluminum acetate, aluminum sulfate, aluminum chloride, aluminum nitrate, etc., as well as alkali aluminates such as sodium aluminate, etc. The Al compound's additive amount in this case is typically 0.01 to 50 mass%, by Al conversion, relative to the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) particle powder. It is preferable when the Al compound's additive amount is 0.01 mass% or more because it becomes possible to sufficiently disperse [the Al compound] in the binder. It is also preferable when the Al compound's additive amount is 50 mass% or less because it becomes possible to prevent the Al compounds, which float on the particle surface, from interacting with one another.

[0078]

Furthermore, The above-mentioned  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) particles may be coated, together with the Al compound, a Si compound as well as one, two or more types of compounds selected from P, Ti, Mn, Ni, Zn, Zr, Sn, Sb and rare earth elements (including Y). The respective additive

amounts of such compounds used together with the Al compound are typically within the range of 0.01 to 50 mass% relative to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite). It is preferable when the additive amount is 0.01 mass% or more, because it becomes possible to improve the dispersion property. It is also preferable when the additive amount is no more than 50 mass% because it becomes possible to prevent the compounds, which float in other sections other than the particle surface, from interacting with one another.

[0079]

The nonmagnetic layer in the present invention may contain carbon black. Carbon black may impart publicly known, worked or described effects such as the lower surface resistance (Rs), lower light transmission rate and a desirable micro Vickers hardness. Carbon black can also impart lubricant-preservation effect within the nonmagnetic layer. Examples of the types of carbon black used herein include the furnace type for rubber, thermal type for rubber, black for pigment applications, conductive carbon black, acetylene black, etc. For the carbon black in the nonmagnetic layer, the following characteristics should be optimized according to the desired effect, and better effects may be obtained through the use in combination:

[0080]

The specific surface area of the carbon black for the nonmagnetic layer is typically 50 to 500 m<sup>2</sup>/g but preferably 70 to 400 m<sup>2</sup>/g. And, the DBP oil absorption is typically 20 to 400 ml/100 g but preferably 30 to 400 ml/100 g. The mean particle diameter of the carbon black is typically 5 to 80 nm but preferably 10 to 50 nm or more preferably 10 to 40 nm. The carbon black preferably has a pH of 2 to 10, a moisture content of 0.1 to 10 mass% and a tap density of 0.1 to 1 g/ml.

[0081]

Specific examples of the carbon black used in the present invention include the following:

BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 880, 700 and VULCAN XC-72, which are manufactured by Cabot;

#3050B, #3150B, #3750B, #3950B, #950, #650B, #970B, #850B, MA-600, MA-230, #4000 and #4010, which are manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation;

CONDUCTEX SC and RAVEN 8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 3500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255 and 1250, which are manufactured by Colombian Carbon;

Ketjen Black EC, manufactured by Akzo;

Etc.

[0082]

The carbon black may be surface-treated with a dispersant, etc., or it may be grafted with a resin for use, or it may comprise a partially graphitized surface. Additionally, before the carbon black is added to the coating material it may be dispersed in a binder. These carbon blacks may be used within the range not exceeding 50 mass% relative to the above-mentioned inorganic nonmagnetic powder but within the range not exceeding 40% of the gross mass of the lower layer. These carbon blacks can be used independently or in combination. For the list of carbon blacks that can be used in the present invention, "Carbon Black User's Guide" (compiled by the Carbon Black Association) serves as a reference, for example.

[0083]

In addition to the above-mentioned nonmagnetic powder, the nonmagnetic layer may use the same conductive oxide powder and binder as those used in the magnetic layer. Additionally, an organic powder may be added according to the intended purpose. Examples include an acrylic styrene-based resin powder, benzoguanamine resin powder, melamine-based resin powder and phthalocyanine pigment. However, a polyolefin-based resin powder, polyester-based resin powder, polyamide-based resin powder, polyimide-based resin powder and polyethylene fluoride resin may also be used. For example, the manufacturing methods thereof, which are described in JP,62-18564,A and JP,60-255827,A, may be used herein.

[0084]

Publicly known technologies associated with magnetic layers may be applied for the amounts, types, solvents, dispersion methods of the binders (type and amount), lubricants, dispersants and additives used in the nonmagnetic layer. Additionally, an abrasant that doubles as a reinforcing agent may be added to the nonmagnetic layer. As such an abrasant, for example, primarily a publicly known, worked or described material with a Mohs hardness of 6 or more (such as  $\alpha$ -alumina with a pregelatinization rate of 90% or higher,  $\beta$ -alumina, silicon carbide, chromic oxide, cerium oxide,  $\alpha$ -ferrous oxide, corundum, silicon nitride, silicon carbide, titanium carbide, titanium oxide, silicon dioxide, boron nitride, etc.) may be used independently or in combination. A composite body formed of the combination of these abrasants (in which an abrasant is surface-treated with another abrasant) may also be used. These abrasants may contain compounds or chemical elements other than the primary component; however, there will be no change in the effect if the primary component is 90 mass% or more. The particle size of these abrasants is preferably 0.01 to 1  $\mu\text{m}$ . Particularly, the narrower the particle-size distribution is, the more it is preferable in order to enhance the electromagnetic conversion characteristics. Moreover, in order to improve durability it is also possible to combine abrasants

of different particle sizes on an as-needed basis, but the same effect can be obtained even with a single abradant by expanding the particle-size distribution. The tap density is preferably 0.3 to 1.5 g/cc. The moisture content is preferably 0.1 to 5 mass%. The pH is preferably 2 to 11. The specific surface area is preferably 1 to 40 m<sup>2</sup>/g. The shape of the abradant may be any of the acicular, spherical and cube shape, but preferably a part of the shape should constitute an angle.

[0085]

The specific examples include the following:

AKP-10, AKP-15, AKP-20, AKP-30, AKP-50, HIT-20, HIT-30, HIT-50, HIT-60A, HIT-60G, HIT-70, HIT-80, HIT-82 and HIT-100, as well as Sumicorundum AA-03, AA-04 and AA-06, which are manufactured by Sumitomo Chemical;

ERC-DBM, HP-DBM and HPS-DBM, which are manufactured by Reynolds;

WA10000, manufactured by Fujimi Abrasives;

UB20, manufactured by UYEMURA;

G-5, Chromex U2 and Chromex U1, which are manufactured by Nippon Chemical Industrial;

TF100 and TF140 by Toda Kogyo;

Beta Random Ultra Fine by IBIDEN;

B-3 by Showa Mining;

Etc.

The addition to the nonmagnetic layer makes it possible to control the surface shape of the magnetic layer and control the protrusion state of the inorganic particles in the magnetic layer surface. It should be understood that the particle diameter and amount of abradants to be added to the nonmagnetic layer should be set at their optimum values.

[0086]



**[Back Coat Layer]**

The magnetic recording medium according to the present invention may have a back-coat layer on a plane of the nonmagnetic substrate opposite the plane, on which the magnetic layer or the nonmagnetic layer and the magnetic layer will be provided. The back-coat layer primarily contains a carbon black or a conductive oxide powder. The same conductive oxide powder as that is used in the above-mentioned the magnetic layer or the nonmagnetic layer may be used as the conductive oxide powder contained in the back-coat layer. Also, in the back-coat layer it is preferable to use two types of the carbon black with different mean grain sizes. In this case, it is preferable to use a fine-powder carbon black with a mean grain size of 10 to 30 nm but preferably 10 to 20 nm, and a coarse-powder carbon black with a mean grain size of 150 to 300 nm but preferably 230 to 300 nm.

[0087]

Generally, the surface electric resistance of the back-coat layer can be lowered through the addition of the above-mentioned fine-particle carbon black. Additionally, the fine-powder carbon black generally has a superior liquid-lubricant retention force and can therefore contribute to the reduction of frictional coefficient when used in combination with a lubricant. Meanwhile, a coarse-powder carbon black with a particle size of 150 to 300 nm functions as a solid lubricant. It also forms minute projections on the surface of the back-coat layer, thereby reducing the contact surface area and contributing to the reduction of frictional coefficient. However, the coarse-powder carbon black has a disadvantage in that it can readily drops out from the back-coat layer in a harsh running system due to the tape's sliding motion, thus leading to the increased error ratio. As for the conductive oxide powder, it is effective to use the aforementioned conductive oxide powder, which is highly transparent (which has high light transmittance).

[0088]

Specific examples of the commercially available fine-powder carbon black products include:

RAVEN2000B (mean particle diameter of 18 nm) and RAVEN1500B (mean particle diameter of 17 nm) (which are manufactured by Colombia Carbon);

BP800 (mean particle diameter of 17 nm) (which is manufactured by Cabot Corp.);

PRINTEX90 (mean particle diameter of 14 nm), PRINTEX95 (mean particle diameter of 15 nm), PRINTEX85 (mean particle diameter of 16 nm) and PRINTEX75 (mean particle diameter of 17 nm) (which are manufactured by Degussa AG);

#3950 (mean particle diameter of 16 nm) (which are manufactured by Mitsubishi Chemical Corporation);

Etc.

And, specific examples of the commercially available coarse-powder carbon black products include Thermal Black (mean particle diameter of 270 nm) (which is manufactured by Cancarb) and RAVENMTP (mean particle diameter of 275 nm) (which is manufactured by Colombia Carbon).

[0089]

When two types with different mean grain sizes are used in the back-coat layer, the content ratio (mass ratio) of the 10-30nm fine-powder carbon black and the 150-300nm coarse-powder carbon black is preferable within the range of Fine-powder carbon black : Coarse-powder carbon black = 99:1 to 75:25 but more preferably 98:2 to 85:15. The content of carbon black in the back-coat layer (the total amount when using two types) or the conductive oxide powder is typically within the range of 30 to 80 mass parts but preferably within the range of 45 to 65 mass parts per 100 mass parts of binder.

[0091]

Through the addition of a hard inorganic powder with a Mohs hardness of 5 to 9, the strength of the back-coat layer is reinforced, thereby improving the durability against running motions. When such an inorganic powder is used in combination with carbon black, the amount of deterioration is reduced even after repeated sliding motions, and thus a strong back-coat layer is obtained. Moreover, through such an addition of an inorganic powder, an appropriate abrasive force is imparted, thereby reducing the adhesion of shavings onto the tape guide pole, etc.

[0092]

The hard inorganic powder preferably has a mean particle diameter within the range of 5 to 250 nm but more preferably 5 to 230nm.

[0093]

Examples of the hard inorganic powder with a Mohs hardness of 5 to 9 include  $\alpha$ -ferrous oxide,  $\alpha$ -alumina and chromic oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). These powders may be used independently or in combination. And, among the examples,  $\alpha$ -ferrous oxide or  $\alpha$ -alumina is preferable. The content of the hard inorganic powder is typically 0.2 to 30 mass parts but preferably 0.3 to 20 mass parts per 100 mass parts of carbon black.

[0094]

Preferably, the back-coat layer may either contain an inorganic powder having a specific mean particle diameter and a Mohs hardness of 5 to 9, and the aforementioned two types of carbon black with different mean particle diameters or primarily contain the aforementioned highly transparent conductive oxide powder, which may be selected as appropriate according to the intended usage.

[0095]

The back-coat layer may further contain a lubricant. The lubricant may be selected, as appropriate, from the above-listed lubricants mentioned as the examples that can be used for the magnetic layer. In the back-coat layer, the lubricant is typically added in an amount within the range of 0.5 to 5 mass parts per 100 mass parts of binder.

[0096]

#### **[Nonmagnetic Substrate]**

The nonmagnetic substrate used in the present invention may be a publicly known, worked or described film of polyesters (such as polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate), polyolefins, cellulose triacetate, polycarbonate, polyamide (e.g., an aromatic polyamide such as aramid), polyimide, polyamide-imide, polysulfone, poly benzoxazole, etc. It is preferable to use a high-strength substrate such as polyethylene naphthalate and aramid. Also, on an as-needed basis, a laminated-type substrate, such as the one disclosed in JP,3-224127,A, may be used in order to obtain a surface roughness, which is different from the magnetic layer side (or from the opposite surface in case the magnetic layer is not provided). Such a nonmagnetic substrate may be pre-treated through a corona discharge treatment, plasma treatment, adhesion-facilitating treatment, heat treatment, dust removal treatment, etc. It is also possible to apply an aluminum or glass substrate as the nonmagnetic substrate of the present invention.

[0097]

The average center-plane surface roughness (Ra) (which is obtained based on the measurement of the surface of the nonmagnetic substrate through the MIRA method with the use of WYKO's optical interferometric three-dimensional roughness meter "HD-2000") is typically 8.0 nm or less but preferably 4.0 nm or less or more preferably 2.0 nm or less. It is preferable that such a nonmagnetic substrate not only has a low average center-plane surface roughness, but is also characterized by the absence of large and coarse protrusions with sizes of 0.5  $\mu\text{m}$  or more. Also, the roughness profile of the surface is freely controlled by means of the size and amount of the filler, which is added to the substrate on an as-needed basis. Examples of such a filler include the oxides and carbonates of Ca, Si, Ti, etc., as well as an organic fine powder of the acrylic system, etc. The maximum height SRmax of the nonmagnetic substrate is

1  $\mu\text{m}$  or less. The ten-point mean roughness  $\text{SRz}$  is preferably 0.5  $\mu\text{m}$  or less. The center plane height  $\text{SRp}$  is preferably 0.5  $\mu\text{m}$  or less. The center-plane root depth  $\text{SRv}$  is preferably 0.5  $\mu\text{m}$  or less. The center-plane area ratio  $\text{SSr}$  is preferably 10 to 90%. The mean wave length  $\text{Sla}$  is preferably 5 - 300  $\mu\text{m}$  or less. The surface-protrusion distribution of such a substrate may be controlled arbitrarily, doing so by means of the filler, in order to obtain the desired electromagnetic conversion characteristics and durability. Those with sizes of 0.01 to 1  $\mu\text{m}$  may be respectively controlled within the range of 0 to 2000 pieces per 0.1  $\text{mm}^2$ .

[0098]

The F-5 value of the nonmagnetic substrate used in the present invention is preferably 0.049 to 0.49 GPa (5-50  $\text{kg/mm}^2$ ). And, the thermoshrinkage rate of the substrate when subjected to the temperature of 100 degrees C for 30 minutes is preferably 3% or less but more preferably 1.5% or less, and the thermoshrinkage rate when subjected to the temperature of 80 degrees C for 30 minutes is preferably 1% or less but more preferably 0.5% or less. The breaking strength is preferably 0.049 to 0.98 GPa (5-100  $\text{kg/mm}^2$ ). The elastic modulus is preferably 0.98 to 19.6 GPa (100-2000  $\text{kg/mm}^2$ ). Thermal expansion coefficient is  $10^{-4}$  to  $10^8/\text{degree C}$ , but preferably  $10^{-5}$  to  $10^{-6}/\text{degree C}$ . The humidity expansion coefficient is  $10^{-4}/\text{RH}\%$  or less but preferably is  $10^{-5}/\text{RH}\%$  or less. These thermal properties, dimensional characteristics and mechanical strength property are preferably subequal in every in-plane direction of the substrate with a difference of no more than 10%.

[0099]

#### **[Laminar Structure]**

If the magnetic recording medium according to the present invention is a magnetic tape, it may take the form of a laminar structure that comprises a magnetic layer or a nonmagnetic layer and a magnetic layer in the order given, on one side of the nonmagnetic substrate. And, on an as-needed basis, it may take the form of a laminar structure that comprises a back-coat layer on the plane opposite the surface provided with a magnetic layer or a nonmagnetic layer and a magnetic layer. Meanwhile, when it is a magnetic disk, it may take the form of a laminar structure, which either comprises a magnetic layer or a nonmagnetic layer and a magnetic layer in the order given, on both sides of the nonmagnetic substrate.

[0100]

The magnetic recording medium according to the present invention fundamentally consists of a magnetic layer or a double layer of the nonmagnetic layer and the magnetic layer. However, the magnetic layer may be formed of multiple layers to the extent of satisfying the requirements for the present invention, and the nonmagnetic layer may be formed of multiple layers in the same

way. Furthermore, it is also feasible to provide any given layers having various functions on an as-needed basis.

[0101]

As to the thickness configuration of the magnetic recording medium according to the present invention, the nonmagnetic substrate is typically 2.5 to 100  $\mu\text{m}$ . However, in the case of a magnetic tape it is preferably 2.5 to 10  $\mu\text{m}$  but more preferably 3.0 to 8  $\mu\text{m}$  in order to increase volume density. Also, in the case of a magnetic disk it is preferably 20 to 100  $\mu\text{m}$  but more preferably 25 to 80  $\mu\text{m}$ .

[0102]

An undercoating layer for the improvement of the adhesion property may be provided between the nonmagnetic substrate and the nonmagnetic layer when the magnetic recording medium has multilayer of the magnetic layer and the nonmagnetic layer or between the nonmagnetic substrate and the magnetic layer when the magnetic recording medium has a single layer consisting of a magnetic layer. The thickness of the undercoating layer is typically 0.01 to 0.5  $\mu\text{m}$  but preferably 0.02 to 0.5  $\mu\text{m}$ .

[0103]

Also, in the case of a magnetic tape, a back-coat layer may be provided on the surface opposite the surface, which is provided with the magnetic layer on the nonmagnetic substrate, in order to further achieve effects such as the prevention of static charge and curl correction. The thickness of such a back-coat layer is typically 0.1 to 4  $\mu\text{m}$  but preferably 0.3 to 2.0  $\mu\text{m}$ .

[0104]

The thickness of the magnetic layer in the present invention is optimized according to the amount of saturated magnetization of the head to be used, the head gap length and the bandwidth of recording signals. The magnetic layer may also consists of two separate layers having different magnetic properties so as to apply publicly known, worked or described structures for a multilayered magnetic layer. And, the thickness of the nonmagnetic layer in the present invention is typically 0.2 to 5.0  $\mu\text{m}$  but preferably 0.3 to 3.0  $\mu\text{m}$  or more preferably 0.5 to 2.5  $\mu\text{m}$ .

[0105]

It should be noted that the nonmagnetic layer of the present invention exerts its effects insofar as it is substantially nonmagnetic. For example, even when it contains a small amount of a magnetic material as an impurity or as a deliberate attempt, it demonstrates the effects of the present invention, and therefore such a constituent element should be understood as being substantially identical to that of the present invention. The phrase "substantially nonmagnetic" implies that the residual magnetic-flux density ( $B_r$ ) of the nonmagnetic layer is 50 mT or less, or the magnetic coercive force ( $H_c$ ) is approximately 40% or less of the magnetic layer, but

preferably the case where the residual magnetic-flux density and the magnetic coercive force are zero.

[0106]

**[Manufacturing Method]**

In the present invention, the method to provide the nonmagnetic layer and the magnetic layer on the substrate in the order given is not particularly limited, but it is preferable to employ the wet-on-wet technique. The process of manufacturing the magnetic coating material for the magnetic recording medium according to the present invention comprises at least a kneading step, a dispersion step and a mixing step (which is provided before/after the foregoing two steps on an as-needed basis). Each individual step may be divided into two or more stages. All the starting materials used in the present invention (such as a ferromagnetic powder, nonmagnetic powder, binder, carbon black, abrasant, antistatic agent, lubricant, solvent, etc.) may be added either in the beginning or the middle of any step. Additionally, each individual starting material may be added, in divided amounts, in two or more steps. For example, the amount of polyurethane may be divided and thus added separately during the kneading step, the dispersion step and the mixing step (which is provided for the viscosity control after the dispersion). Publicly known, worked or described conventional manufacturing technologies may be used as part of the process to achieve the purpose of the present invention. In the kneading step, it is preferable to use [a tool with] high kneading capacity, such as an open kneader, continuous kneader, pressurized kneader, extruder, etc. When a kneader is used, the entire [binder] or a portion of the binder (but preferably 30 mass% or more of the entire binder) [(and within the range of 15 to 500 parts per 100 parts of the ferromagnetic powder)] is processed through a kneading treatment with either the ferromagnetic powder or the nonmagnetic powder. The details of such a kneading treatment is described in JP,1-106338,A and JP,1-79274,A. Additionally, glass beads can be used for the dispersion of the magnetic-layer coating liquid and the nonmagnetic-layer coating liquid. Specifically, zirconia beads, titania beads and steel beads are preferable because they are high-density dispersion media. These dispersion media are used with the optimized particle diameter and packing factor. Any publicly known, worked or described dispersion machine can be used as the disperser. A ferromagnetic powder, abrasant and carbon black each having different dispersion speeds may be separately dispersed and mixed in advance, and may be micro-dispersed further on an as-needed basis so as to prepare a coating liquid.

[0107]

In the present invention, it is preferable to use the following wet-on-wet techniques when coating a magnetic recording medium of a multilayer structure:

- (1) A method of coating the nonmagnetic layer (lower layer) first through use of a gravure coating, roll coating, blade coating, extrusion coating applicator, etc., which is commonly used to apply magnetic coating materials for coating, and then coating the magnetic layer (upper layer) while the nonmagnetic layer is still wet, doing so through use of an extrusion coating applicator of the supporting-member pressurization type disclosed in JP,1-46186,B, JP,60-238179,A and JP,2-265672,A;
- (2) A method of coating the upper and lower layers in a practically simultaneous fashion, doing so with a single coating head that internally comprises two coating-liquid passage slits as disclosed in JP,63-88080,A, JP,2-17971,A and JP,2-265672,A; and
- (3) A method of coating the upper and lower layers in a practically simultaneous fashion, doing so through use of an extrusion coating applicator with a backup roll as disclosed in JP,2-174965,A.

[0108]

In addition, in order to prevent the diminishment of the electromagnetic conversion characteristics of the magnetic recording medium due to the aggregation of magnetic particles, etc., it is preferable to impart a shear to the coating liquid within the coating head, doing so through such methods disclosed in JP,62-95174,A and JP,1-236968,A. Furthermore, the viscosity of the coating liquid must satisfy the numerical value range that is disclosed in JP,3-8471,A. It should be understood that the constituent elements of the present invention may be implemented through the use of a sequential multilayer coating technique, whereby a nonmagnetic layer (lower layer) is coated and dried first, after which a magnetic layer is provided on the nonmagnetic layer. The use of a sequential multilayer coating technique will not cause the loss of the effect of the present invention. However, it is preferable to use the aforementioned simultaneous multilayer coating in order to reduce the coating defect and to improve the quality, for example, [by resolving] the problem of dropout.

[0109]

The surface formation treatment for the magnetic layer formed on the nonmagnetic substrate is preferably carried out with a calender. The rollers used in the calendaring treatment are heat-resistant plastic rollers ([made] of epoxy, polyimide, polyamide, polyimide amide, etc.) or metallic rollers. However, particularly when the magnetic layers are provided on both sides, it is preferable to render the treatment between metal rollers. The treatment temperature is preferably 50 degrees C or more or more preferably 100 degrees C or more. The linear

pressure force is preferably 200 kg/cm or more but more preferably 300 kg/cm or more. Excessive binder remaining on the surface is removed with a diamond wheel after the calendering treatment, and surplus binder on the surface layer is removed with a sapphire blade or abrasive tape after the slitting step. Such a treatment prevents the excessive binder from flowing out after the repeated runs, thereby causing the elevation of frictional coefficient or the clogging of the head.

[0110]

When the magnetic recording medium according to the present invention is in the condition whereby the temperature is within the range of -10 to 40 degrees C and the humidity within the range of 0 to 95%, the coefficient of friction against the head is typically of 0.5 or less but preferably 0.3 or less; the surface specific resistance is preferably  $10^4$  to  $10^{12}$   $\Omega/\text{sq}$  on the magnetic surface; and the electrified potential is preferably within the range of -500V to +500V. The elastic modulus of the magnetic layer at the 0.5% elongation is preferably 0.98 to 19.6 GPa ( $100$  to  $2000$   $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) in every in-plane direction. The breaking strength is preferably 0.098 to 0.686 GPa ( $10$  to  $70$   $\text{kg}/\text{Mm}^2$ ). The elastic modulus of the magnetic recording medium in every in-plane direction is preferably 0.98 to 14.7 GPa ( $100$  to  $1500$   $\text{kg}/\text{mm}^2$ ), and the residual elongation is preferably 0.5% or less. And, the thermal shrinkage rate at any temperature of 100 degrees C or less is preferably 1% or less but more preferably 0.5% or less or most preferably 0.1% or less. The glass transition temperature of the magnetic layer (the maximum point of the loss elastic modulus as measured on the basis of dynamic viscoelasticity measurement at 110 Hz) is preferably 50 to 120 degrees C. And, the glass transition temperature of the nonmagnetic layer is preferably 0 to 100 degrees C. The loss elastic modulus is preferably within the range of  $1 \times 10^3$  to  $8 \times 10^4$   $\text{N}/\text{cm}^2$  ( $1 \times 10^8$  to  $8 \times 10^9$   $\text{dyne}/\text{cm}^2$ ); and the loss tangent is preferably 0.2 or less. When the loss tangent is too great, it will be likely to cause the failure of adhesion. Preferably, these thermal properties and mechanical characteristics are substantially equal within a difference of 10% in every in-plane direction of the medium. The residual solvent contained in the magnetic layer is preferably  $100$   $\text{mg}/\text{m}^2$  or less or more preferably  $10$   $\text{mg}/\text{m}^2$  or less. The porosity ratio comprised in coated layers is preferably 30% v/vs or less, but even more preferably 20% v/vs or less, in both the lower layer and the magnetic layer. The porosity ratio is preferably lower in order to achieve high output; however, in some cases it may be better to maintain a certain value according to the intended purpose.

[0111]

It should be readily inferred that, in the magnetic recording medium according to the present invention, these physical properties may be differed between the nonmagnetic layer and the magnetic layer according to the intended purpose. For example, the elastic modulus of the lower layer may be reduced below that of the magnetic layer at the same time as the elastic



modulus of the magnetic layer is increased to improve the durability against running motions, thereby improving the contact between the magnetic recording medium and the head, and the like.

[0112]

The following is an explanation of specific working examples of the present invention. In addition, it should be understood that the components, rates, operation, sequences, etc., that are illustrated herein may be subject to change without departing from the spirit and scope of the present invention and therefore should not be limited to the following working examples. Also, the use of "part(s)" in the working examples represents "mass part(s)" unless otherwise specified.

[0113]

**Magnetic coating material (for the upper layer-1)**

Ferromagnetic metal powder:	100 parts
[Composition: Co/Fe =30.5 at. %	
Al/Fe= 9.8 at. %	
Y/Fe = 8.6 at. %	
Surface oxide film thickness of 28Å, moisture content of 1.0 mass%,	
eluted iron of 3.5 ppm/g	
Hc: 190.2 kA/m, S <sub>BET</sub> : 52 m <sup>2</sup> /g,	
σ <sub>s</sub> : 135 A·m <sup>2</sup> /kg,	
Mean long-axis length: 0.060 μm	
Coefficient of variance of long-axis length (hereinafter simply	
referred to as the "coefficient of variance"): 19%,	
Monocrystal rate: 35%, crystallite size: 120Å, mean acicular ratio: 6.4	
Water-soluble Na: 2.0 ppm, water-soluble Ca: 5.0ppm]	
Vinyl chloride polymer MR110 (manufactured by Nippon Zeon)	12 parts
Polyurethane resin UR8200 (manufactured by Toyobo)	5 parts
Conductive oxide powder (listed in the tables 1 and 2)	0 to 90 parts
α-alumina HIT60A (manufactured by Sumitomo Chemical)	5 parts
Carbon black [mean particle size: 30 nm] (listed in Table 2)	0 to 5 parts
Phenyl phosphonic acid	3 parts
Butyl stearate	2 parts
Stearic acid	0.5 part
Methyl ethyl ketone	180 parts
Cyclohexanone	180 parts

[0114]

**Magnetic coating material (for the upper layer-2)**

Hexagonal ferrite magnetic powder	100 parts
[Mean tabular diameter: 22.4 nm	
Mean plate thickness: 6.8 nm	
Specific surface area: 67.8 nm,	
Magnetic coercive force Hc : 233.2 kA/m	
Saturated-magnetization-property $\sigma_s$ : 51.2 A·m <sup>2</sup> /kg]	
Bonding-agent resin	
Vinyl chloride copolymer	12 parts
[which contains 1x10 <sup>-4</sup> eq/g of -SO <sub>3</sub> K group;	
polymerization degree = 300]	
Polyester polyurethane resin	4 parts
[Neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI = 0.9 / 2.6 / 1,	
containing 1x10 <sup>-4</sup> eq/g of -SO <sub>3</sub> Na group]	
Conductive oxide powder (listed in the tables 1 and 2)	0 to 5 parts
Phenyl phosphonic acid	3 parts
$\alpha$ -alumina [mean particle size: 0.15 $\mu$ m]	2 parts
Carbon black [mean particle size: 30 $\mu$ m] (listed in Table 2)	0 to 5 parts
Butyl stearate	2 parts
Stearic acid	2 parts
Methyl ethyl ketone	125 parts
Cyclohexanone	125 parts

[0115]

**Magnetic coating material (for the upper layer-3)**

Hexagonal ferrite magnetic powder	100 parts
[Man tabular diameter: 22.4 nm	
Mean plate thickness: 6.8 nm	
Specific surface area: 67.8 nm	
Magnetic coercive force Hc : 233.2kA/m	
Saturated-magnetization-property $\sigma_s$ : 51.2 A·m <sup>2</sup> /kg]	
Bonding-agent resin	
Vinyl chloride copolymer	15 parts
[which contains 1x10 <sup>-4</sup> eq/g of -SO <sub>3</sub> K group;	

polymerization degree = 300]	
Polyester polyurethane resin	6 parts
[Neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI = 0.9 / 2.6 / 1, containing $1 \times 10^{-4}$ eq/g of $-\text{SO}_3\text{Na}$ group]	
Conductive oxide powder (listed in the tables 1 and 2)	0 to 5 parts
Phenyl phosphonic acid	3 parts
$\alpha$ -alumina (mean particle size: 0.15 $\mu\text{m}$ )	2 parts
Carbon black (mean particle size: 30 nm) (listed in Table 2)	0 to 5 parts
Butyl stearate	10 parts
Butoxy ethyl stearate	5 parts
Isohexadecyl stearate	2 parts
Stearic acid	3 parts
Methyl ethyl ketone	125 parts
Cyclohexanone	125 parts

[0116]

**Nonmagnetic coating material (for the lower layer -1)**

Inorganic the nonmagnetic powder	80 parts
[Hematite with mean long-axis length of 0.12 $\mu\text{m}$ ]	
$\alpha$ -alumina HIT55 (manufactured by Sumitomo Chemical)	5 parts
[Separately dispersed product of HIT55 / MR110 / MEK = 5 parts / 1 part / 4 parts]	(alumina conversion)
Carbon black	20 parts
CONDUCTEX SC-U (manufactured by Colombian Carbon)	
Vinyl chloride polymer MR110 (manufactured by Nippon Zeon)	12 parts
Polyurethane resin UR8200 (manufactured by Toyobo)	5 parts
Phenyl phosphonic acid	3 parts
Butyl stearate	2 parts
Stearic acid	0.5 part
Methyl ethyl ketone/cyclohexanone (7/3 mixture solvent)	300 parts

[0117]

**Nonmagnetic coating material (for the lower layer -2)**

Acicular hematite	80 parts
[BET specific surface area: 55 $\text{m}^2/\text{g}$ , Mean long-axis length: 0.10 $\mu\text{m}$ ]	

Mean acicular ratio: 7

pH: 8.8

Aluminum treatment: 1 mass% as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]

Carbon black 20 parts

[Mean particle size: 17nm,

DBP oil absorption: 80 ml/100 g,

BET surface area: 240  $\text{m}^2/\text{g}$

pH:7.5]

Bonding-agent resin

Vinyl chloride copolymer

12 parts

[which contains  $1 \times 10^{-4}$  eq/g of  $-\text{SO}_3\text{K}$  group;

polymerization degree = 300]

Polyester polyurethane resin

5 parts

[Neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI = 0.9 / 2.6 / 1,

containing  $1 \times 10^{-4}$  eq/g of  $-\text{SO}_3\text{Na}$  group]

Phenyl phosphonic acid

3 parts

Butyl stearate

3 parts

Stearic acid

3 parts

Methyl ethyl ketone and cyclohexanone 1:1 mixture solvent

280 parts

[0118]

**Nonmagnetic coating material (for the lower layer -3)**

Acicular hematite

80 parts

[BET specific surface area: 55  $\text{m}^2/\text{g}$ ,

Mean long-axis length: 0.10  $\mu\text{m}$

Mean acicular ratio: 7

pH: 8.8

Aluminum treatment: 1 mass% as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]

Carbon black

20 parts

[Mean particle size: 17nm,

DBP oil absorption: 80 ml/100 g,

BET surface area: 240  $\text{m}^2/\text{g}$

pH:7.5]

Bonding-agent resin

Vinyl chloride copolymer

15 parts

[which contains  $1 \times 10^{-4}$  eq/g of  $-\text{SO}_3\text{K}$  group;

polymerization degree = 300]	
Polyester polyurethane resin 5 parts	
[Neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI = 0.9 / 2.6 / 1,	
containing $1 \times 10^{-4}$ eq/g of $-\text{SO}_3\text{Na}$ group]	
Phenyl phosphonic acid	3 parts
$\alpha$ -alumina [mean particle size: 0.15 $\mu\text{m}$ ]	2 parts
Carbon black [mean particle size: 30 nm]	5 parts
Butyl stearate	10 parts
Butoxy ethyl stearate	5 parts
Isohexadecyl stearate	2 parts
Stearic acid	3 parts
Methyl ethyl ketone and cyclohexanone 1:1 mixture solvent	280 parts

[0119]

**Back-coat layer coating material**

Fine-particle carbon black powder	100 parts
[BP-800 manufactured by Cabot Corp., mean particle size: 17nm]	
Coarse-particle carbon black powder	3 parts
[Thermal Black manufactured by Cancarb, mean particle size: 270 nm]	
$\alpha$ -alumina(hard inorganic powder)	
HIT55	0.5 part
[Separately dispersed product of HIT55 / MR110 / MEK	
= 5 parts / 1 part / 4 parts]	(alumina conversion)
Nitrocellulose resin	108 parts
Polyurethane resin	15 parts
Polyisocyanate	40 parts
Polyester resin	5 parts
Dispersants: Oleic acid copper	4 parts
Copper phthalocyanine	4 parts
Barium sulfate	5 parts
Methyl ethyl ketone	2200 parts
Butyl acetate	300 parts
Toluene	600 parts

[0120]

TABLE 1

No.	Mean particle diameter ( $\mu\text{m}$ )	Coefficient of variance (%)	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Powder resistance ( $\Omega\text{cm}$ )	Composition
1	0.02	24	66	1.8	Sb-doped $\text{SnO}_2$ (ATO)
2	0.03	20	45	0.50	Sn-doped $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO)
3	0.03	29	55	0.65	Sn-doped $\text{InN}_2\text{O}_3$ (ITO)

[0121]

For each of the above-mentioned magnetic-layer coating material (for the upper layer-1) and the nonmagnetic layer coating material (for the lower layer-1), the pigment, vinyl chloride polymer, phenyl phosphonic acid and the respective solvents at 50% of the prescribed amount were kneaded, with a kneader, to the mixture of which polyurethane resin and the remaining components were added. [The mixture] was then dispersed with a sand mill, thereby forming the dispersion liquids for the magnetic layer (dispersion time = 2 hours) and for the nonmagnetic layer (dispersion time = 3 hours). Polyisocyanate 5 parts and then cyclohexanones 30 parts were added to each of the dispersion liquids thus obtained. Subsequent to the finishing dispersion, [the mixture] was filtered with the use of a filter with a mean pore size of  $1\ \mu\text{m}$  so as to thereby prepare the coating liquids for the formation of the nonmagnetic layer and for the formation of the nonmagnetic layer, respectively. Additionally, each component used to form a back-coat layer was kneaded and thus mixed together with a continuous kneader, after which [the mixture] was dispersed with a sand mill. The dispersion liquid thus obtained was filtered with the use of a filter with a mean pore size of  $1\ \mu\text{m}$  so as to thereby prepare the coating liquid for the formation of the back-coat layer.

[0122]

For each of the above-mentioned magnetic-layer coating material (for the upper layers-2 and 3) and the nonmagnetic layer coating material (for the lower layers-2 and 3), the pigment, vinyl chloride polymer, phenyl phosphonic acid and the respective solvents at 50% of the prescribed amount were kneaded, with a kneader, to the mixture of which polyurethane resin and the remaining components were added. [The mixture] was then dispersed with a sand mill, thereby forming the dispersion liquids for the magnetic layer (dispersion time = 4 to 10 hours) and for the nonmagnetic layer (dispersion time = 3 hours). Polyisocyanate 5 parts and then cyclohexanones 30 parts were added to each of the dispersion liquids thus obtained. Subsequent to the finishing dispersion, [the mixture] was filtered with the use of a filter with a

mean pore size of 1  $\mu\text{m}$  so as to thereby prepare the coating liquids for the formation of the nonmagnetic layer and for the formation of the nonmagnetic layer, respectively.

[0123]

**(Fabrication of Tapes; Working Examples 1 through 8, and Comparative Examples 1 through 4)**

[The coating liquid for the formation of the nonmagnetic layer thus obtained (for the lower layer-1 or 2) and the coating liquid for the formation of the magnetic layer (for the upper layer-1 or 2)] were applied to an aramid substrate (trade name: Mictron), which is 4.4  $\mu\text{m}$  in thickness and has the average center-plane surface roughness of 2 nm, doing so by means of simultaneous multilayer coating, whereby:

The coating liquid for the formation of the nonmagnetic layer thus obtained (for the lower layer-1 or 2) was applied so that the dried thickness of the lower layer will be 1.7  $\mu\text{m}$ ; and

Immediately after that, the coating liquid for the formation of the magnetic layer (for the upper layer-1 or 2) was applied on the [coating liquid for the formation of the nonmagnetic layer thus obtained (for the lower layer-1 or 2)] in such a way that the dried thickness would be 0.0.8 to 0.2  $\mu\text{m}$ .

In this state, while both layers were still in the damp state, [the work in process] was oriented in the longitudinal direction as it was conveyed through an orientation device. With regard to the orientation magnets used herein, [the work in process] was conveyed through rare-earth magnets (surface magnetic flux of 500 mT) and then through solenoid magnets (magnetic flux density of 500 mT), after which it was dried to the extent that there would be no reversal of the orientation within the solenoid. And, after the magnetic layer was dried further, the coating liquid for the formation of the back-coat layer (the back-coat layer coating material) was applied to and dried on the plane of the substrate opposite the magnetic surface side in such a way that the dried thickness of the back layer will be 0.5  $\mu\text{m}$ . And then, [the work in process] was rolled up. Subsequently, a seven-stage calender comprising metallic rollers was used to render a calendering treatment for [the work in process] at the temperature of 90 degrees C and the linear pressure of 2940 N/cm so as to obtain a web-form magnetic recording medium. The [web-form magnetic recording medium] was slit into 3.8-mm wide and 8-mm wide [pieces] so as to thereby measure the samples' magnetic properties, surface roughness, electromagnetic conversion characteristics, durability and DC magnetization disturbance. The conditions are shown in Table 2, and the evaluation results are shown in the tables 3 and 4.

[0124]

TABLE 2

Number	Conditions of magnetic layer (upper layer)						Conditions of nonmagnetic layer (lower layer)
	Conductive oxide powder		Carbon black	Type of magnetic coating material	Dispersion time (hour)	Upper layer thickness ( $\mu\text{m}$ )	Nonmagnetic coating material
	No.	Additive amount (part)	Additive amount (part)				
Working Example 1	1	5	0	For upper layer-1	2	0.12	For lower layer-1
Working Example 2	2	15	0	For upper layer-1	2	0.12	For lower layer-1
Working Example 3	2	15	0	For upper layer-1	2	0.08	For lower layer-1
Working Example 4	2	1	0	For upper layer-1	2	0.08	For lower layer-1
Working Example 5	2	90	0	For upper layer-1	2	0.16	For lower layer-1
Working Example 6	2	5	0	For upper layer-2	4	0.20	For lower layer-2
Working Example 7	2	5	0	For upper layer-2	10	0.20	For lower layer-2
Working Example 8	3	5	0	For upper layer-2	10	0.20	For lower layer-2
Working Example 9	2	0.5	0	For upper layer-3	10	0.10	For lower layer-3
Working Example 10	2	5	0	For upper layer-3	10	0.15	For lower layer-3
Comparative Example 1	--	0	0	For upper layer-1	2	0.08	For lower layer-1
Comparative Example 2	--	0	5	For upper layer-1	2	0.12	For lower layer-1
Comparative Example 3	--	0	0	For upper layer-2	10	0.20	For lower layer-2
Comparative Example 4	--	0	5	For upper layer-2	10	0.20	For lower layer-2
Comparative Example 5	--	0	5	For upper layer-3	10	0.15	For lower layer-3
Comparative Example 6	--	0	0	For upper layer-3	10	0.10	For lower layer-3

[0125]

TABLE 3

Number	Hc (kA/m)	Magnetic layer thickness $\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	$\text{Br} \cdot \delta$ (mT $\cdot\mu\text{m}$ )	DC magnetization disturbance relative value	Surface roughness (Ra) (nm)	Output (dB)	C/N (dB)	Durability	
								Number of passes	Head fouling
Working Example 1	205.2	0.12	43.9	100	2.1	0.0	0.0	2000	○



Working Example 2	207.5	0.12	41.0	102	2.4	-0.3	-0.1	2000	○
Working Example 3	207.0	0.08	29.2	105	2.0	-0.5	-0.1	2000	○
Working Example 4	200.4	0.08	34.5	100	1.8	-0.2	0.1	2000	○
Working Example 5	208.9	0.16	37.4	97	2.6	-0.6	0.3	2000	○
Working Example 12	208.5	0.16	37.6	90	2.4	-0.4	0.6	2000	○
Comparative Example 1	198.7	0.08	36.2	115	2.2	-0.7	-1.5	200	X
Comparative Example 2	207.7	0.12	36.8	110	3.5	-4.2	-10.4	2000	△
Comparative Example 7	207.9	0.12	36.8	111	3.6	-4.1	-10.3	2000	△

[0126]

TABLE 4

Number	Hc (kA/m)	Magnetic layer thickness $\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	$\text{Br} \cdot \delta$ ( $\text{mT} \cdot \mu\text{m}$ )	DC magnetiza- tion disturbance relative value	Surface roughness (Ra) (nm)	Output (dB)	C/N (dB)	Durability	
								Number of passes	Head fouling
Working Example 6	237.2	0.20	18.8	100	2.0	0.0	0.0	2000	○
Working Example 7	237.5	0.20	19.4	95	1.8	0.4	0.8	2000	○
Working Example 8	237	0.20	18.9	98	2.0	0.2	0.3	2000	○
Working Example 11	237.4	0.20	18.8	102	2.1	0.0	-0.1	2000	○
Comparative Example 3	235.1	0.20	20.5	119	2.3	-0.4	-1.1	1500	X
Comparative Example 4	241.9	0.20	14.1	115	3.2	-4.0	-9.5	2000	○

[0127]

**(Fabrication of Flexible Disks; Working Examples 9 and 10, Comparative Examples 5 and 6)**

The coating liquid for the formation of the nonmagnetic layer (for the lower layer-3) thus obtained was applied to a polyethylene terephthalate substrate with the thickness of 68  $\mu\text{m}$  in such a way that the dried thickness would be 1.5  $\mu\text{m}$ . Immediately after that, while the coated layer constituting the nonmagnetic lower layer is still in the damp state, the coating liquid for the

formation of the magnetic layer (for the upper layer-3) was applied by means of the simultaneous multilayer wet coating application, doing so by altering the thickness of the magnetic layer through the use of different coating volumes for the magnetic layer. While both layers were still in the damp state, [the work in process] was subjected to an orientation in the longitudinal direction as it conveyed through homopolar-opposing rare-earth magnets with the center magnetic-field strength of 398 kA/m. Subsequently, [the work in process] was subjected to a random orientation treatment as it was conveyed through an AC magnetic field generator having two magnetic-field strengths of 24 kA/m with the frequency of 50 Hz and 12 kA/m with the frequency of 50 Hz, thereby successfully obtaining an orientation ratio of 98% or more. [The layers] were coated, oriented and dried on the other side of the substrate surface in the same way, followed by a calendering treatment at the temperature of 90 degrees C and the linear pressure of 2940 N/cm with a seven-stage calender. Subsequently, [the work in process] was punched into a 3.7-inch [shape] and was subjected to a thermal treatment (for 24 hours at 70 degrees C) so as to thereby accelerate the curing treatment of the coated layers, followed by a varnishing treatment with an abrasive tape and a post-treatment of shaving off the surface protrusions. [The work in process] was inserted into a 3.7-inch cartridge (ZIP Disk cartridge, manufactured by IOMEGA, U.S.A.) comprising a liner that is installed on the inner side, followed by the addition of prescribed mechanical components, thus obtaining a 3.7-inch floppy (registered trademark) disk. A vibrating sample magnetometer was used to measure the magnetic properties of the samples. Measurements of the surface roughness and electromagnetic conversion characteristics were further obtained. The conditions are shown in Table 2, and the evaluation results are shown in Table 5.

[0128]

TABLE 5

Number	Hc (kA/m)	Magnetic layer thickness $\delta$ ( $\mu$ m)	$B_r \cdot \delta$ (mT $\cdot\mu$ m)	DC magnetization disturbance relative value	Surface roughness (Ra) (nm)	Output (dB)	Error rate $\times 10^{-5}$
Working Example 9	235.9	0.10	11.4	100	2.4	0.0	0.015
Working Example 10	237.0	0.15	16.1	96	2.5	0.5	0.015
Comparative Example 5	237.8	0.05	15.3	110	3.5	-1.8	1.800
Comparative Example 6	235.0	0.10	11.8	115	2.5	-0.5	Occurrence of shavings during the measurement

[0129]

**(Working Example 11)**

The tape samples were fabricated through the same method used for the working example 6, except that a conductive oxide powder (ITO particulate powder with a mean particle diameter of 20 nm) was used in place of the fine-powder carbon black powder used in the back-coat layer coating material of the working example 6. On the back-coat layer side, a brown layer was observed in the lower layer, thereby affirming that the light transmission rate of the back-coat layer was high. The evaluation results are shown in Table 4.

[0130]

#### **(Working Example 12)**

The tape samples were fabricated through the same method used for the working example 5, except that the dispersion liquid according to the working example 5 was prepared without the conductive oxide powder for the magnetic coating material but separately dispersed conductive oxide-powder dispersoids were instead added to the dispersion liquid when polyisocyanate was added thereto, doing so in the same amount as that was expressed as the conductive oxide powder. The above-mentioned conductive oxide-powder dispersoids were separately dispersed through the use of a conductive oxide powder, the equivalent amount of vinyl chloride polymer (by MR110) and a solvent (methyl ethyl ketone : cyclohexanone = 1:1). The evaluation results are shown in Table 3.

[0131]

#### **(Comparative Example 7)**

The tape samples were fabricated through the same method used for the working example 2, except that a conductive oxide powder (ITO particulate powder with a mean particle diameter of 20 nm) was used in place of the fine-powder carbon black powder used for the back-coat layer coating material in the comparative example 2. On the back-coat layer side, a brown layer was observed in the lower layer, thereby affirming that the light transmission rate of the back-coat layer is high. The evaluation results are shown in Table 3.

[0132]

#### **<Evaluation of the Tapes>**

##### **(1) Magnetic Property**

A vibrating sample magnetometer (manufactured by Toei Industry) was used to measure [the property] in parallel to the direction of the orientation, doing so with the external magnetic field of 796 kA/m.

## **(2) Electromagnetic Conversion Characteristics**

An MIG head (head gap = 0.2  $\mu\text{m}$ , track width = 17  $\mu\text{m}$ , saturation magnetic-flux density = 1.5T, and azimuth angle = 20 degrees) and an MR head for use in reproduction (SAL bias, MR element = Fe-Ni, track width = 6  $\mu\text{m}$ , gap length = 0.2  $\mu\text{m}$ , and azimuth angle = 20 degrees) were loaded into an 8-mm tape deck for data recording application. The relative velocity of the tape and the head was set at 10.2 m/second and the optimum recording current was determined based on the input-output characteristic of 1/2Tb ( $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$ ) so as to thereby use this electric current to record signals with the MIG head and reproduce them with the MR head. The C/N was defined as [the range] from the peak of the reproduction carrier up to the demagnetization noise, and the resolution bandwidth of the spectrum analyzer was set at 100 kHz. The electromagnetic conversion characteristics and the DC magnetization disturbance are expressed as the characteristics corresponding to the tape, according to the working example 1.

## **(3) Average Center-Plane Surface Roughness (Ra)**

For this measurement, the optical interferometric three-dimensional roughness meter "HD-2000," manufactured by WYKO (Arizona, USA) was used to measure the magnetic layer surface based on the planar dimension of approximately 184  $\mu\text{m}$  x 242  $\mu\text{m}$ , doing so through the MIRA method. The objective lens was set at the magnification of x50 and the intermediate lens was set at the magnification of x 0.5 for the inclination correction and cylindrical correction. The present system is a contactless surface-roughness gauge that measures on the basis of optical interferometry.

## **(4) Durability**

After a given signal was recorded through the use of a DDS drive, [the tape samples] were subjected to minute-long 2000-pass runs at 25 degrees C and 10%RH while the reproduced signal was being monitored, and then they were stopped at the point when the initial reproduction output dropped by 3 dB. For the sample after the 2000-pass run, the fouling around the head was inspected, the result of which was evaluated as  $\circ$  when there was no observable fouling,  $\Delta$  when slight fouling was observed and X when there was noticeable fouling.

## **(5) DC Magnetization Disturbance**

The relative magnetization disturbance due to MFM was obtained through the following method: The tapes used as the samples were magnetized with DC magnetic field at 796 kA/m

through VSM. It was conducted through the use of Nanoscope III, manufactured by the U.S. Digital Instruments. And, a CoCr Probe MESP, manufactured by Nano Sensors, was used for the probe. The frequency modulation (FM) was employed for the data detection system, thereby capturing the 5x5 $\mu$ m range with the lift height of 40nm, doing so at 256x256-pixel data points. The scan speed was set at 1 Hz. The MFM image thus obtained shows the strength of the relative magnetic intensity at each point, which was then processed through calculation with the computation method of Ra, which would be used for the analysis of surface roughness. And, the value thus obtained was compared and indicated in the relative value. When the value was lower, it indicated that the magnetization disturbance was smaller.

#### **(6) Thickness of the Magnetic Layer**

The magnetic recording medium was cut across the longitudinal direction with a diamond cutter into a thickness of approximately 0.1  $\mu$ m. [The cut piece] was observed with a transmission-type electron microscope at the magnification ratio of x50,000, the image of which was then captured as a photograph. The print size of the photo used herein was A4 (overall magnification of x200,000). Subsequently, turning the focus onto the size and shape difference of the powder composition components used for each of the magnetic layer and the nonmagnetic layer, the interface was visually determined and bordered in black, and the magnetic layer surface was likewise bordered in black. Subsequently, the distance between the bordered lines was measured with an image analysis device (KS4000, manufactured by Carl Zeiss). The measurements were obtained at data points that were defined across the 21cm-length range of the test sample photo. The simple mean of the arithmetic addition of the measurement values thus obtained was divide by the magnification ratio, the result of which was used as the thickness of the magnetic layer. The electromagnetic conversion characteristics and the DC magnetization disturbance are expressed as the characteristics corresponding to the working examples 1 and 6.

[0133]

#### **<Evaluation of the Flexible Disks>**

The output was measured with the linear recording density of 144 kbp/in and the track density of 144 tpi. The linear recording density refers to the number of bits of the signal recorded per inch in the recording direction. The track density refers to the number of tracks per inch. And, the surface recording density was obtained by multiplying the aforementioned linear recording density by the track density. The error rate of the disks was measured by recording signals with the aforementioned linear recording density on the disks, doing so through the use of the (2, 7) RLL modulation method. In addition, the samples' magnetic properties, surface roughness and

DC magnetization disturbance were measured under the same conditions as those used for the evaluation of the tapes. The electromagnetic conversion characteristics and the DC magnetization disturbance are expressed as the characteristics corresponding to the working example 9.

[0134]

For the magnetic tapes, which use a ferromagnetic metal powder as the ferromagnetic powder, such as when a magnetic tape containing a conductive oxide powder in the magnetic layer (Working Example 1) and a magnetic tape containing carbon black (Comparative Example 2) are compared under the same condition, the comparison reveals that the magnetic recording tape containing a conductive oxide powder is superior in all the aspects of surface roughness, output loss, C/N [ratio] and durability. This indicated that the magnetic tapes containing a conductive oxide powder (the working examples 1 through 5) had superior surface smoothness, lower noise (thereby inhibiting the diminishment of output more) and higher C/N [ratio] than those of the magnetic tape containing carbon black (Comparative Example 2). It was also revealed that the magnetic tape containing a conductive oxide powder can clear the number of passes up to 2000 and that it produces little fouling, thus indicating superior repeating durability. Additionally, it was revealed that the magnetic tape containing a conductive oxide powder or carbon black in the magnetic layer (the working examples 1 through 5) exhibits durability far superior to that of the magnetic tape containing neither a conductive oxide powder nor carbon black (Comparative Example 1).

[0135]

For the magnetic tapes, which use a hexagonal crystal barium ferrite as the ferromagnetic powder, for example, when the magnetic tape containing a conductive oxide powder (Working Example 7) and the magnetic tape containing carbon black (Comparative Example 4) are compared under the same condition, the comparison reveals that both indicate the same level of durability, but those containing a conductive oxide powder are superior in terms of the surface roughness, output loss and C/N [ratio]. This indicated that the magnetic tapes containing a conductive oxide powder (the working examples 6 through 8) had superior surface smoothness, lower noise (thereby inhibiting the diminishment of output more) and higher C/N [ratio] than the magnetic tape containing carbon black (Comparative Example 4).

[0136]

The evaluation of the magnetic disks (flexible disks) also indicated results similar to those of the above-mentioned magnetic recording tapes. The results indicates that the ones containing a conductive oxide powder (working examples 9 and 10) are superior the one containing carbon black (Comparative Example 5) in any of the surface roughness, output and error rate. It was also revealed that the magnetic disks containing conductive oxide powder or carbon black in the

magnetic layer (the working examples 9 and 10) exhibit durability far superior to that of the magnetic disk containing neither a conductive oxide powder nor carbon black (Comparative Example 6).

[0137]

It is evident that, within the scope of the present invention, the lower the coefficient of variance the conductive oxide powder mixed in the magnetic layer is, the greater the effect is. It was also affirmed that the addition of a conductive oxide powder to the magnetic layer makes it possible to shorten the dispersion treatment time, thereby indicating superior aptitude for production. [The evaluation results] further indicated that it was also effective when the conductive oxide powder was separately dispersed in advance (Working Example 12). Additionally, it was indicated that the addition of a conductive oxide powder to the back-coat layer in place of a carbon black enhances the back-coat layer's light transmittance, thus increasing the transparency (Working Example 11).

[0138]

#### **EFFECT OF THE INVENTION**

According to the magnetic recording medium of the present invention, it becomes possible to provide a magnetic recording medium that has superior surface smoothness of the magnetic layer, lower noise (which helps limit the diminishment of output) and superior electromagnetic conversion characteristics with high C/N [ratio] while providing a good balance of durability against running motions. Moreover, because the dispersion property of ferromagnetic powder is also good it becomes possible to achieve the dispersion-time reduction, thereby making it possible to provide an industrially and economically advantageous magnetic recording medium.

### **Certificate of Translation**

1. I, Yukie Hirose, hereby certify that I am a professional translator, am fluent in both Japanese and English, and am competent to translate from Japanese into English.
2. I hereby certify that I prepared the foregoing translation of the patent JP2003036520A and that it is, to the best of my knowledge and belief, a true and accurate English translation of the patent document.
- 3.
4. I acknowledge that willful false statements and the like are punishable by fine and/or imprisonment.
5. All statements made herein of my own knowledge are true and all statements made on information and belief are believed to be true.
6. I declare under penalty of perjury that all statements made herein of my own knowledge are true and all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 U.S.C. § 1001.

Executed on:

3/15/17

Signed:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Yukie Hirose', written over a horizontal line.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-36520  
(P2003-36520A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
G 1 1 B	5/708	G 1 1 B	5 D 0 0 6
	5/735		
	5/738		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2001-225018(P2001-225018)

(22) 出願日 平成13年7月25日 (2001.7.25)

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青沼 政志

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小田原工場内

(74) 代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス (外3名)

Fターム(参考) 5D006 BA02 BA06 BA10 CA04 CC02

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高感度ヘッド (MRヘッド、GMRヘッド等) を搭載した磁気記録システムに適した磁気記録媒体であって、低ノイズで出力の低減を極力抑えることができ、かつヘッド寿命も含めた走行耐久性に優れた薄層の磁性層を有する塗布型磁気記録媒体の提供。

【解決手段】 非磁性支持体の少なくとも一方の面に、強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層を有するか、若しくは非磁性粉末及び結合剤を含む非磁性層と強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層とをこの順に有する磁気記録媒体、又は非磁性支持体の一方の面に前記磁性層を有するか、若しくは前記非磁性層及び前記磁性層をこの順に有し、前記非磁性支持体の前記磁性層若しくは前記非磁性層及び前記磁性層が設けられた面とは反対の面にバックコート層を有する磁気記録媒体であって、前記磁性層、前記非磁性層及び前記バックコート層の群から選ばれる少なくとも一つの層は、導電性酸化粉末を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体の少なくとも一方の面に、強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層を有するか、若しくは非磁性粉末及び結合剤を含む非磁性層と強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層とをこの順に有する磁気記録媒体、又は非磁性支持体の一方の面に前記磁性層を有するか、若しくは前記非磁性層及び前記磁性層をこの順に有し、前記非磁性支持体の前記磁性層若しくは前記非磁性層及び前記磁性層が設けられた面とは反対の面にバックコート層を有する磁気記録媒体であって、前記磁性層、前記非磁性層及び前記バックコート層の群から選ばれる少なくとも一つの層は、導電性酸化物粉末を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗布型磁気記録媒体に関し、特にデジタル信号を高密度で記録再生することのできる塗布型磁気記録媒体に関する。より詳しくは、本発明は、強磁性粉末及び結合剤を含む磁性塗料を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おいて、特に低ノイズ媒体を必要とするシステムで使用する場合に好適なMRヘッド等使用の高密度記録用磁気記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、音楽録音用テープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスク等の磁気記録媒体としては、強磁性酸化鉄、Co変性強磁性酸化鉄、CrO<sub>2</sub>、強磁性金属粉末、六方晶系フェライト等を結合剤中に分散した磁性層を支持体に塗設したものが広く用いられている。中でも強磁性金属粉末と六方晶系フェライトは、高密度記録特性に優れていることが知られている（特開昭60-157719号公報、特開昭62-109226号公報、特開平3-280215号公報、特開平5-12650号公報、特開平5-225547号公報等）。

【0003】近年、磁気記録媒体は、記録密度を高める高記録密度化が進められており、そのため、記録波長が短くなり、さらにはトラック幅も狭くなってきている。しかし、短い記録波長を用いる磁気記録においては、磁性層の厚さが厚いと出力が低下する記録時の自己減磁損失、再生時の厚み損失の問題が大きくなっており、極薄層の塗布型磁気記録媒体も種々提案されている（特開平6-236539号公報、特開平4-330623号公報、特開平5-274651号公報等）。しかるに、磁性層を薄くしながら表面平滑性、特に高域特性を確保しようとすると、走行耐久性が劣化することが知られており、電磁変換特性の向上を図りつつ、走行耐久性も維持することのできる磁気記録媒体の開発が従来から課題となっている。

【0004】一方、従来から電磁誘導を動作原理とする

磁気ヘッド（誘導型磁気ヘッド）が普及しているが、より大きな再生出力を得るためには再生ヘッドのコイル巻数を多くする必要がある。しかし、再生ヘッドのコイル巻数が多くなると、その分だけインダクタンスが増加してしまうため、高周波における抵抗が増加して再生出力が低下してしまうという問題がある。この問題に対処するため、最近では高密度記録及び高出力を得る目的で再生ヘッドに磁気抵抗効果を利用した高感度のMRヘッド及びGMRヘッドの採用と検討が進められ、高いS/Nを得るシステムが開発されている。HDDではMRヘッドを使用することが前提となっているだけでなく、磁気テープシステムでもMRヘッドを使用したシステムが開発され、例えば、DLT型、3480型、3490型、3590型対応の磁気記録テープが知られている。

【0005】上記MRヘッドを使用したシステムにおいては、システムに起因するノイズ（以下、「システムノイズ」という）を大幅に低減できるので、媒体自体に起因するノイズ（以下、「媒体ノイズ」という）がシステムのS/Nを支配することが知られている。このため、システムのS/Nをより向上させるためには、磁気記録媒体における媒体ノイズの低ノイズ化を図ることが重要である。また、MRヘッドを使用したシステムでは、媒体ノイズの低ノイズ化に加えて、さらにシステムにおける走行耐久性を高めることも重要である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来、磁気記録媒体における媒体ノイズの低減とMRヘッドを使用するシステムにおける走行耐久性の両立は困難であるといわれていた。それに対して、本出願人は、特開2000-149244号公報及び特開2000-149242号公報に記載された磁気記録媒体において、媒体ノイズの低ノイズ化とMRヘッドを使用するシステムにおける走行耐久性の両立する方法を開示した。しかるに、その後の本発明者の鋭意検討により、磁性層を薄層化するに従い磁気ピンホールが増加する傾向にあることが見出された。磁気ピンホールはDCノイズ源となり磁気記録に好ましくないため、さらなる改良が必要とされる。また、GMRヘッド等の破壊電圧が低いため、磁気記録媒体の帯電電圧を低く抑えることが重要である。さらに低ノイズ化と走行耐久性を得るためには、さらなる磁性層表面の平滑化と突起物の最適化が必要である。

【0007】一方、六方晶フェライト磁性粉末を用いた磁気記録媒体では、粒子間の相互作用が大きく、媒体ノイズレベルに影響を与えるという問題がある。すなわち、六方晶フェライト磁性粉末は、ある粒子に磁化反転が起こると、その粒子の周囲の粒子も連鎖的に磁化反転する可能性がある。このため、粉体サイズを微細にした六方晶フェライト磁性粉末を含む高密度記録用媒体をMRヘッドで再生した場合、六方晶フェライトの粒子の連鎖的な磁化反転により当該磁気記録媒体のC/Nが充分

に確保できないという問題がある。また、六方晶フェライト磁性粉は、その形状が板状であるため粒子同士がスタッキングを起こし易く、容易に分散させることができないという問題があった。特に粒子を微粒子化するに連れて分散しにくくなる傾向にあり、分散に要する時間が他の磁性体（メタル磁性体等）に比べて大幅に長くなり生産適性に劣るという問題がある。

【0008】かくして本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、高感度ヘッド（MRヘッド、GMRヘッド等）を搭載した磁気記録システムに適した磁気記録媒体であって、低ノイズで出力の低減を極力抑えることができ、かつ、ヘッド寿命も含めた走行耐久性に優れた薄層の磁性層を有する塗布型磁気記録媒体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、磁性層を薄くしても出力を維持したままで媒体ノイズを低減でき、かつ走行耐久性にも優れた塗布型磁気記録媒体を開発すべく鋭意検討を重ね、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の目的は、非磁性支持体の少なくとも一方の面に、強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層を有するか、若しくは非磁性粉末及び結合剤を含む非磁性層と強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層とをこの順に有する磁気記録媒体、又は非磁性支持体の一方の面に前記磁性層を有するか、若しくは前記非磁性層及び前記磁性層をこの順に有し、前記非磁性支持体の前記磁性層若しくは前記非磁性層及び前記磁性層が設けられた面とは反対の面にバックコート層を有する磁気記録媒体であって、前記磁性層、前記非磁性層及び前記バックコート層の群から選ばれる少なくとも一つの層は、導電性酸化粉末を含むことを特徴とする磁気記録媒体により達成される。

【0010】本発明では、導電性酸化粉末が含まれるため、薄層化された磁性層であっても、低ノイズかつ出力の低下を抑えることができ、しかも走行耐久性に優れた磁気記録媒体を提供することができる。

【0011】また、本発明の好ましい態様は、以下のとおりである。

(1) 前記強磁性粉末が六方晶フェライト磁性粉末又は強磁性金属粉末であり、かつ、前記磁性層及び／又は前記非磁性層は、平均粒径 $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.050\mu\text{m}$ 未満の導電性酸化粉末を含む磁気記録媒体。

(2) 前記磁性層の厚さが $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ 、残留磁束密度 $B_r$ と磁性層の厚さ $\delta$ との積 $B_r \cdot \delta$ が $5\sim 100\text{mT} \cdot \mu\text{m}$ であり、かつ、前記磁性層の保磁力 $H_c$ が $135\sim 440\text{kA}/\text{m}$ である磁気記録媒体。

(3) 前記六方晶フェライト磁性粉末の平均板径が $10\sim 50\text{nm}$ である磁気記録媒体。

(4) 前記六方晶フェライト磁性粉末の平均板径が $10\sim 35\text{nm}$ である磁気記録媒体。

(5) 前記六方晶フェライト磁性粉末の平均板径が $12$

$\sim 28\text{nm}$ であり、かつ平均板状比が $1.5\sim 5$ である磁気記録媒体。

(6) 前記強磁性粉末が長軸長 $0.03\sim 0.10\mu\text{m}$ の強磁性金属粉末である磁気記録媒体。

(7) 前記強磁性粉末がFeを主成分とするCo含有強磁性金属粉末であって、CoをFeに対し $8\sim 40$ 原子%含有すると共に、少なくともAl及び希土類元素を含有し、かつ長軸長が $0.03\sim 0.08\mu\text{m}$ であり、飽和磁化 $\sigma_s$ が $75\sim 155\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ であるものである磁気記録媒体。

(8) 前記導電性酸化粉末の量が、前記強磁性粉末 $100$ 質量部に対して $0.05$ 質量部以上 $150$ 質量部未満である磁気記録媒体。

(9) 前記導電性酸化粉末が、酸化スズ含有酸化インジウム(ITO)粒子、酸化アンチモン含有酸化スズ(ATO)粒子、フッ素含有酸化スズ(FTO)粒子、酸化亜鉛(ZO)粒子、酸化カドミウム含有酸化スズ(CTO)粒子の群から選ばれる磁気記録媒体。

(10) 前記非磁性層がカーボンブラックを含む磁気記録媒体。

(11) 前記バックコート層がカーボンブラック又は前記導電性酸化粉末を含む前記磁気記録媒体。

(12) 前記磁気記録媒体が前記非磁性支持体の両面に前記非磁性層及び前記磁性層をこの順に有するフレキシブル磁気ディスクである前記磁気記録媒体。

(13) 前記磁性層の中心面平均表面粗さが $0.5\sim 4\text{nm}$ である磁気記録媒体。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の磁気記録媒体についてさらに詳細に説明する。

「導電性酸化粉末」本発明の磁気記録媒体は、磁性層、非磁性層及びバックコート層の群から選ばれる少なくとも1つの層に導電性酸化粉末を含む。本発明者は、磁気記録媒体における低ノイズ化と走行耐久性向上のため、導電性酸化粉末につき鋭意検討を重ねた結果、導電性酸化粉末はカーボンブラックに比べて分散性及び表面平滑性に優れると同時に、走行性及び透明性にも優れることを見出した。また、導電性に関しては、カーボンブラックと比べると多少劣るものの、実用上問題となるような静電気障害はなく、かつ帯電防止効果も保持でき、特に透明性の高い導電性酸化粉末は有効であることを見出した。さらに驚くべきことに、光透過性の高い導電性酸化物を混入させると、透明性に優れた磁気記録媒体を得ることができ、かつ磁性層よりも下の層におけるサーボ信号等を光学的に記録するのに適した磁気記録媒体を得ることに成功した。

本発明の磁気記録媒体では、媒体ノイズのうち、特に磁性粉末の分散度の悪さ、表面平滑性の悪さ、摺動ムラ等の影響によって発生する近傍ノイズ（「微粒子型記録媒体のノイズ理論とノイズ源の分離推定法」日本応用磁気

学会誌V○1. 21、第149頁(1997年))を極力少なくし、磁性粒子の充填度を大きくして高S/N化を図ることができる。

【0013】本明細書における「導電性酸化物粉末」とは、導電性を有する酸化物からなる粉末を意味し、少なくとも酸素原子を含む導電性化合物及びそれを含む粉末である。導電性酸化物粉末における「導電性」については、体積固有電気抵抗を用いて表わすことができ、粉末を $1\text{ t/cm}^2$ の圧力で成形した圧粉体では $10^{-5}\sim 1000\Omega\text{cm}$ であることが好ましく、 $10^{-5}\sim 500\Omega\text{cm}$ であることがさらに好ましく、 $10^{-5}\sim 100\Omega\text{cm}$ であることが最も好ましい。体積固有電気抵抗が $10^{-5}\sim 1000\Omega\text{cm}$ の範囲にあれば、導電性酸化物粉末を添加して得られる媒体の表面電気抵抗( $R_s$ )を実用上問題のないレベルに維持できる。また、導電性酸化物粉末の体積固有電気抵抗は、低ければ低いほど好ましいので、該体積固有電気抵抗はできる限り低いものを使用することが好ましい。

【0014】上記導電性酸化物粉末の具体的としては、例えば、酸化亜鉛系、酸化チタン系、酸化スズ系、酸化インジウム系等が挙げられ、これらは単独粒子で用いることができる。また、導電性酸化物粉末は、前記単独粒子の他に心材として酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、硫酸バリウム、酸化鉄、オキシ水酸化鉄等の粒子を含むこともできる。本発明ではこれらの中でも特に透明性の高い酸化スズ含有酸化インジウム(ITO)粒子、酸化アンチモン含有酸化スズ(ATO)粒子、フッ素含有酸化スズ(FTO)粒子、酸化亜鉛(ZO)粒子、酸化カドミウム含有酸化スズ(CTO)粒子であることが好ましい。これらの透明度の高い粒子は磁性層に添加するだけでなく、後述するバックコート層にカーボンブラックの代替として加えることも可能である。特にバックコート層に添加して透明性に優れた層として利用すれば、サーボ信号等の記録をバックコート層よりも下層で行なうことができるため好ましい。

【0015】上記導電性酸化物粉末の平均粒径については、分散性及び媒体の表面状態を考慮すると、超微粒子であることが好ましく、具体的には平均粒径が $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.050\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.005\sim 0.035\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $0.006\sim 0.030\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。導電性酸化物粉末の平均粒径が $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.050\mu\text{m}$ 未満の範囲にあれば、分散性は良好であり、かつ強磁性粉末の凝集が生じることもなく、磁性層表面を平滑化することができる。導電性酸化物粉末の形状は、分散性を向上させるため、実質的に粒状又は球状であることが好ましい。針状の導電性酸化物は、磁気記録媒体の導電性を向上させる方向に配向し得るが、軸比としては10以下であることが好ましい。また、平均粒径の変動係数は $0\sim 30\%$ 、特に $25\%$ 以下に抑え

ることが有効である。BET法による比表面積( $S_{\text{BET}}$ )は $10\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は $0.5\text{g}/\text{ml}$ 以上、含水率は $0.3\sim 2.0\%$ であることが好ましい。

【0016】上記導電性酸化物粉末を磁性層に混合する場合、混合割合は使用されるMRヘッドの特性との関連で決めることができる。導電性酸化物は、強磁性粉末100質量部に対し $0.05$ 質量部以上 $150$ 質量部未満の範囲で混合されることが適当である。好ましい導電性酸化物粉末の混合量は、強磁性粉末100質量部に対し $0.1\sim 100$ 質量部であり、さらに好ましくは $0.1\sim 50$ 質量部である。上記導電性酸化物の混合量が $0.05$ 質量部以上であれば、導電性酸化物粉末を添加することによる上記導電性酸化物の諸効果を得ることができる。また混合量の上限については、MRヘッド等のヘッドのダメージを少なくする観点からは多い方が好ましい。しかしながら、薄層化に伴う磁気ピンホールの存在を減少してDCノイズの低減を図り、かつ、出力の低減を極力抑えるためには、導電性酸化物粉末の混合量を $150$ 質量部以下とする。上記導電性酸化物粉末の混合量の範囲内において導電性酸化物粉末の混合量を比較的多くすることにより、従来、磁性層に加えていた研磨剤の量を低減することもできる。

【0017】また、上記導電性酸化物粉末を非磁性層に混合する場合には、上記導電性酸化物の諸効果を得るために、非磁性粉末100質量部に対して $5\sim 100$ 質量部を混合することができ、 $15\sim 50$ 質量部であることが好ましく、 $20\sim 35$ 質量部であることがさらに好ましい。また、上記導電性酸化物粉末をバックコート層に混入する場合には、結合剤100質量部に対して、 $30\sim 100$ 質量部であり、 $40\sim 100$ 質量部であることが好ましく、 $50\sim 90$ 質量部であることがさらに好ましい。

【0018】また、上記導電性酸化物粉末は、あらかじめ結合剤、潤滑剤、溶剤等と共に分散しておき、次いでこの分散液を別途分散した磁性塗料、非磁性塗料又はバックコート用塗料中に添加することもできる。このようにすれば、分散性が向上した磁性層用塗布液が得られ、かつテープ表面を平滑化し、磁気ピンホールを削減することができるため好ましい。

【0019】導電性酸化物粉末の製造については、公知の方法を用いて製造することができる。このような公知の方法としては、例えば、化学反応を利用した化学的製法と真空中で物理現象を利用した物理的製法を挙げることができる。より具体的には、スプレー法、CVD法、真空蒸着法、ARE法(真空蒸着法+プラズマ活性化法)、スパッタ法等を挙げることができる。例えば、スズドーパ酸化インジウム粉末の製造方法として、三塩化インジウム( $\text{InCl}_3$ )と二塩化スズ( $\text{SnCl}_2$ )の混合水溶液中にアルカリ溶液(重炭酸アンモニウムを含

むアンモニア水溶液)を添加(短時間で添加した方が粒度分布が優れる)して水酸化インジウムと水酸化スズの共沈生成物を得る。この共沈水酸化物を充分水洗して不純物を除去した後、乾燥して不活性ガス雰囲気中で300～800℃の温度範囲内で脱水と焼成を行い、粉碎してスズドープ酸化インジウム粉末を得る。良好な導電性を得るためには、焼成温度は500～800℃の範囲が好ましい。また、スズドープ酸化インジウム粉末のSn含有量がSnO<sub>2</sub>換算で0.5～30質量%の範囲内にすることが好ましい。

【0020】[磁性層]本発明の磁気記録媒体における磁性層は、主として強磁性粉末及び結合剤を含み、その他、上記の導電性酸化物粉末や必要に応じて添加剤などを含有することができる。以下に本発明の磁気記録媒体における磁性層について、強磁性粉末、結合剤及び添加物、並びに磁性層の特性に分けて説明する。

【0021】1. 強磁性粉末

磁性層に含まれる強磁性粉末は、本発明の目的を達成することができるものであれば、その種類については特に限定はないが、優れた磁気変換特性を示す強磁性金属粉末及び六方晶フェライト磁性粉末であることが好ましい。

【0022】<強磁性金属粉末>磁性層に含まれる強磁性金属粉は、例えば $\alpha$ -Feを主成分とするCo含有強磁性金属粉末であることができ、好ましくはCo/Feが3～45原子%の強磁性金属粉末であり、さらに好ましくはCo/Feが8～40原子%であり、最も好ましくは15～35原子%の強磁性金属粉末である。Co/Feが3～45原子%の範囲にあれば、本発明の磁気記録媒体に必要な保磁力(H<sub>c</sub>)と飽和磁化( $\sigma_s$ )が得られるほか、結晶子サイズの小さい均一形状の粒子が得られ、かつ保存安定性に優れているため好ましい。

【0023】上記強磁性金属粉末は、Fe及びCo以外に他の成分を含有することもでき、適宜他の成分を選定することにより、走行耐久性及び電磁変換特性の双方を向上させた粒子を得ることができる。このような成分としては、例えば、Al; Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどの希土類元素; Na、Ca、Ni、Si、S、Ti、V、Cr、Cu、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、P、Mn、Zn、Sr、Bなどの元素を挙げることができる。

【0024】上記強磁性金属粉末は、少なくとも1種以上の上記希土類元素を含むことが好ましい。通常、この希土類元素は、好ましくはY、La、Ce、Nd、Smの群から選ばれる少なくとも1種以上であり、かつ、その総和がFeに対して1～15原子%、好ましくは2～12原子%、さらに好ましくは3～10原子%の範囲内であることが好ましい。

【0025】また、上記強磁性金属粉末がAlを含む場合、希土類元素の総和はAlに対して通常、40～250原子%、好ましくは50～200原子%の範囲内であることができる。また、上記強磁性金属粉末の形状については、磁気特性と後述する粉体サイズとを満足するものであれば、針状、米粒状、紡錘状等のいずれであっても構わない。但し、磁性層の表面を平滑化する観点からは、平均長軸長が極めて小さく、かつ均一な粉末とすることのできる紡錘状粉末を使用することが特に好ましい。紡錘状粒子は特に制限されず、従来の公知の方法を用いて製造することができ、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0026】第1鉄塩(例えばFeCl<sub>2</sub>)と、コバルト塩(例えば、CoCl<sub>2</sub>)水溶液(好ましくはpH5～8)と、炭酸アルカリ水溶液(好ましくは、NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液)とを反応させてFeCO<sub>3</sub>懸濁液とし、この懸濁液に空気を吹き込みながら酸化を行い、さらに常温以上の温度(好ましくは30～80℃)で酸化を行い、紡錘状ゲータイトを形成する。次いで、この懸濁液にCo含有化合物(例えば、硫酸コバルト、塩化コバルト等)、希土類元素含有化合物(例えば、塩化物、硝化物等)、Al含有化合物(例えば、アルミン酸ナトリウム、メタアルミン酸ナトリウム等)等の水溶液を添加、混合し、これらの含有された紡錘状ゲータイト懸濁液を調製する。この際、Co含有化合物は、希土類元素含有化合物及びAl含有化合物を添加する前に添加することが好ましい。また、前記紡錘状ゲータイト含有懸濁液へのCo含有化合物、Al含有化合物及び希土類元素含有化合物等の添加は、該懸濁液を水洗・フィルタープレス等によりNaCl、NaOH等を除去した後に行ってもよい。次いで、この懸濁液をオリバーフィルター等で真空ろ過を行い、造粒、乾燥して還元を行なう。還元は静置式還元炉でも流動層式還元炉でもよい。還元温度は、300～580℃程度にコントロールした水素気流で行なうことが好ましい。

【0027】その後、得られた粉末に酸化被膜を形成するために徐酸化を行なうことが好ましい。徐酸化を行なう方法としては、例えば、有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を使用せずに酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法などを挙げることができるが、気相反応で行なう方徐酸化が均一な酸化被膜を形成することができるため好ましい。

【0028】また、上記紡錘状の磁性粉末を調製するために、本願出願人が先に出願した特開平7-109122号公報の明細書に記載されている単分散ヘマタイト粒子の製造方法及び強磁性金属粉末の製造方法、すなわち、単分散ヘマタイト粒子又は必要によりゲータイト化したものを上記Co含有化合物、希土類元素含有化合物

物、A1含有化合物等で処理し、次いで、還元する方法等を適宜使用することもできる。

【0029】強磁性金属粉末の粒子のサイズ、針状比等については、次のようにして求めることができる。本明細書において、強磁性金属粉末、後述する六方晶フェライト磁性粉末及び非磁性粉末のような種々の粉体のサイズ（以下、「粉体サイズ」という）は、高分解能透過型電子顕微鏡写真より求められる。すなわち、粉体サイズは、①粉体の形状が針状、紡錘状、柱状（但し、高さが底面の最大長径より大きい）等の場合は、粉体を構成する長軸の長さ、即ち長軸長で表され、②粉体の形状が板状乃至柱状（但し、厚さ乃至高さが板面乃至底面の最大長径より小さい）場合は、その板面乃至底面の最大長径で表され、③粉体の形状が球形、多面体状、不特定形等であって、かつ形状から粉体を構成する長軸を特定できない場合は、円相当径で表される。なお円相当径とは、円投影法で求められるものをいう。

【0030】また、該粉体の平均粉体サイズは、上記粉体サイズの算術平均であり、約300個の一次粒子について上記の如く測定を実施して求めたものである。一次粒子とは、凝集のない独立した粉体をいう。また、該粉体の平均針状比は、上記測定において粉体の短軸の長さ、即ち短軸長を測定し、各粉体の（長軸長／短軸長）の値の算術平均を指す。ここで、短軸長とは、上記粉体サイズの定義で①の場合は、粉体を構成する短軸の長さを、同じく②の場合は、厚さ乃至高さを各々指し、③の場合は、長軸と短軸の区別がないから、（長軸長／短軸長）は便宜上1とみなす。そして、粉体の形状が特定の場合、例えば、上記粉体サイズの定義①の場合は、平均粉体サイズを平均長軸長といい、同定義②の場合は平均粉体サイズを平均板径といい、最大長径／厚さ乃至高さの算術平均を平均板状比という。同定義③の場合は平均粉体サイズを平均粒子径という。

【0031】強磁性金属粉末粒子の平均長軸長は、0.03～0.13 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは0.03～0.10 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは0.03～0.08 $\mu\text{m}$ である。該平均長軸長が少なくとも0.03 $\mu\text{m}$ 以上あれば保磁力（Hc）が極端に低くなることはなく、本発明に適したものとなるため好ましい。また、強磁性金属粉末の平均針状比は、通常、2.5～10であり、好ましくは3.0～8.0である。結晶子サイズは、通常、70～200 $\text{\AA}$ であり、好ましくは80～190 $\text{\AA}$ 、さらに好ましくは、90～180 $\text{\AA}$ である。BET法による比表面積（ $S_{\text{BET}}$ ）は、通常35～85 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは40～80 $\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは45～75 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0032】上記強磁性金属粉末の長軸長の変動係数は、層内長軸長の標準偏差 $\sigma$ を層内平均長軸長 $d$ で除した数値（ $\sigma/d$ ）を100倍することにより求めることができ、通常、0～25%の範囲であることが好まし

い。また、強磁性金属粉末の層内単結晶率については、1個の結晶からできている粒子数を観察した全粒子数で割って100倍して求めることができ、通常30%以上であることが好ましい。層内長軸長の変動係数及び層内単結晶率は、前記層内平均長軸長の測定法と同一の方法で求めることができる。

【0033】上記強磁性金属粉末の飽和磁化（ $\sigma_s$ ）は、通常75～170 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ であり、好ましくは75～155 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ であり、さらに好ましくは80～145 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ の範囲である。飽和磁化（ $\sigma_s$ ）が75 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 以上であれば、SFDが極端に増大して出力が低下することはない、また170 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 以下であれば、減磁変化が少なく、かつ充分分散できるため、磁性層の表面性を改善することができる。上記飽和磁化（ $\sigma_s$ ）については、上記範囲内で高い値を示すものほど、同一層内に含有可能な後述する導電性酸化物粉末の添加量を多くすることができるため、分散性を向上させ、磁性層表面を平滑化することができる。詳細は導電性酸化物粉末のところで後述する。

【0034】本発明に使用される強磁性金属粉末の含水率は、0.1～2.5質量%であることが好ましく、結合剤の種類によって強磁性金属粉末の含水率を最適化することが好ましい。強磁性金属粉末のpHは、使用する結合剤との組合せにより最適化することが好ましく、その範囲は、通常5～12であり、好ましくは6～11である。強磁性金属粉末のステアリン酸吸着量（表面の塩基性点の尺度）は、通常1～15 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは3～10 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは5～9 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。

【0035】上記ステアリン酸吸着量の多い強磁性金属粉末を使用する場合、さらに強く吸着し得る有機物で強磁性金属粉末の表面を修飾させて磁気記録媒体を作成すれば、テープ表面における多くの遊離脂肪酸により摩擦係数を低下することができるため好ましい。また、強磁性金属粉末は、可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Sr、 $\text{NH}_4$ 、 $\text{SO}_4$ 、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_3$ などの無機イオンを含む場合があるが、これらは本質的にない方が好ましい。各イオンの総和が300ppm以下程度であれば、特性には影響しない。特開平9-231546号公報に記載されているように、テープ中で脂肪酸鉄や脂肪酸金属塩を生成させないようにするためには、ベンゾヒドロキサム酸との錯体形成量が少ない強磁性金属粉末を使用することが好ましい。また、強磁性金属粉末自体のSFD（switching field distribution）は小さい方が好ましく、強磁性金属粉末の保磁力（Hc）分布を小さくする必要がある。テープのSFDが小さいと、磁化反転がシャープでピークシフトが小さくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。保磁力（Hc）分布を小さくするためには、強磁性金属粉末におけるゲータイトの粒度分布を良くする、単分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を使用する、

粒子間の焼結を防止するなどの方法がある。

【0036】＜六方晶フェライト磁性粉末＞本発明の磁気記録媒体の磁性層に含まれる強磁性粉末として、六方晶フェライト磁性粉末を使用することができる。六方晶フェライト磁性粉末としては、例えば、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等が挙げられる。具体的には、マグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、さらに一部スピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等を挙げることができる。その他、六方晶フェライト磁性粉末には、所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含むことができる。一般にはCo-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Nb、Co-Ti-Zn、Co-Zn-Nb、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn、Ni-Ti、Zn-Ti、Zn-Ni等の元素を添加したものを使用することができる。SFDの観点からは、純粋なマグネトプランバイト型フェライトの方が、スピネル層を多く含む複合型フェライトよりも好ましい。保磁力(Hc)を制御するためには、組成、粒子径、粒子厚を制御する、六方晶フェライトのスピネル相の厚みを制御する、スピネル相の置換元素の量を制御する、スピネル相の置換サイトの場所を制御する、などの方法がある。

【0037】本発明に用いられる六方晶フェライト磁性粉末は、通常、六角板状の粉体である。また六方晶系フェライト磁性粉末の平均板径は10～50nm、好ましくは10～35nm、さらに好ましくは12～28nmの範囲である。六方晶フェライト磁性粉末の平均板径が10nm以上であれば、適度な飽和磁化( $\sigma_s$ )及び比表面積が得られ、分散性も良好となるため好ましい。一方、平均板径が50nm以下であれば、磁気記録媒体のノイズを低く抑えられる。また、平均板径が35nm以下の六方晶フェライト磁性粉末と後述する導電性酸化粉末とを組み合わせると、磁性層を透明化することができ、サーボ信号等の記録を磁性層の下にある層に光学的に行なうことが可能となるため特に好ましい。

【0038】六方晶フェライト磁性粉末の平均厚さは、通常2～15nmであるが、特に4～10nmが好ましい。さらに平均板状比は1.5～5であり、好ましくは1.5～4であり、さらに好ましくは2～3.8である。平均板状比が1.5～5の範囲内であれば、生産性に優れ、適当な粒度分布が得られ、かつスタッキングの発生を抑制し、優れた配向性を得ることができる。また、平均板径及び平均厚さの粒度分布(変動率で記載:標準偏差/平均値)は30%以下であり、25%以下で

あることが好ましい。六方晶フェライトの組成と形状(板厚、板状比)を調整することで磁気異方性磁界(Hk)を大きくすることができる。大きな磁気異方性磁界(Hk)は、磁気異方性定数(Ku)を大きくすることができるので、磁化の熱安定性を高めるためには好ましい。

【0039】上記六方晶フェライト磁性粉末のBET法による比表面積( $S_{BET}$ )は、通常25～100m<sup>2</sup>/gであり、40～80m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。25m<sup>2</sup>/g～100m<sup>2</sup>/gの範囲内であれば、ノイズを低く抑えることができると共に、分散も可能であり磁性層の表面を平滑化することができる。含水率は0.3～2.5%とするのが好ましく、結合剤の種類によって該磁性粉の含水率を最適化するのがさらに好ましい。該磁性粉のpHは、使用する結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は通常pH4～12であるが、好ましくはpH6～10である。六方晶フェライト磁性粉末のステアリン酸吸着量(表面の塩基性点の尺度)は、通常1～15 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>であり、好ましくは3～10 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは5～9 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>である。ステアリン酸吸着量が多い磁性粉末を使用する場合、表面に強く吸着する有機物で表面を修飾した磁気記録媒体を作成することが、テープ表面に遊離の脂肪酸を多くし、摩擦係数を低下する観点から好ましい。

【0040】上記六方晶フェライト磁性粉末は、必要に応じてAl、Si、P、Zr、Mg又はこれらの酸化物や水酸化物などで表面処理を施してもかまわない。好ましくはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O又はSiO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oによる表面処理であり、使用する結合剤によってその量と比率を変えることが好ましい。酸化物等の量は、該六方晶フェライト磁性粉末に対し0.1～10質量%であり、表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m<sup>2</sup>以下になり好ましい。該磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Sr、NH<sub>4</sub>、SO<sub>4</sub>、Cl、NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>などの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的にない方が好ましいが、各イオンの総和が300ppm以下程度であれば、特性には影響を与えない。また、飽和磁化( $\sigma_s$ )については、35Am<sup>2</sup>/kg以上であり、40Am<sup>2</sup>/kg以上であることが好ましい。またタップ密度は0.5g/ml以上が好ましく、0.8g/ml以上であることがさらに好ましい。

【0041】上記六方晶フェライト磁性粉末の製法としては、ガラス結晶化法、共沈法、水熱反応法等があるが、本発明は微細で粒度分布が良好な粒子が得られれば製法を選ばない。微粒子六方晶フェライト磁性粉末の製法の一例を以下に示す。

【0042】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除く組成物を120℃のクエン酸に溶解させ、約200℃に保ち原料を均一に混合させ、

450℃で加水分解を行った後、さらに空气中600℃で焼成し遊離の炭素を除去する。次いで $B_2O_3$ を加え、粉末ミキサーにて充分混合した後、攪拌機の付属したP t e r h 製ルツボに入れ1330℃で2時間溶融し、回転しているステンレス製冷却双ロール間に噴出させて非晶質体を得て、粉碎処理を行なう。次いで非晶質体をセラミック容器に2cm厚に広げ、650℃に保持した電気炉中に搬送し2時間保持後、850℃に保持した電気炉中に直ちに搬送し3時間保持する。その後、室温の金属製ホッパーに処理物を投入し、冷却し結晶粉末を得る。該結晶粉末を遊星ミルにより粉碎し2m o l / l の酢酸水溶液に浸漬し、80℃、5時間保持しガラス成分を除去し、汙別し微結晶を回収する。回収した微結晶を多量のイオン交換水で水洗し、脱水した後100℃で乾燥させ、さらにマラーにて圧密処理を行い、強磁性粉末を得る。この強磁性粉末をX線回折法で解析するとマグネトプランバイト構造を示す。なお、六方晶フェライト磁性粉末の製造原料は、各種の化合物を酸化物換算で以下の様に秤量することができる。

$B_2O_3$  4.7モル、 $BaCO_3$  10.0モル、 $Fe_2O_3$  12.5モル、 $CoCO_3$  0.625モル、 $ZnO$  0.2モル、 $Nb_2O_5$  0.11モル

### 【0043】3. 結合剤

本発明の磁性層に使用される結合剤としては、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を使用することができる（なお、後述する非磁性層についても同様である）。熱可塑性樹脂としては、例えば、ガラス転移温度が-100～150℃、数平均分子量が1,000～200,000、好ましくは10,000～100,000、重合度が約50～1000程度のものである。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、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、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体又は共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂等を挙げることができる。

【0044】また、熱硬化性樹脂又は反応型樹脂としては、例えば、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、シリコーン樹脂、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挙げられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。

これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号公報に詳細に記載されている。

【0045】以上の樹脂は単独又は組み合わせで使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、又はこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものが挙げられる。

【0046】ポリウレタン樹脂の構造は、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ （以上につき、Mは水素原子又はアルカリ金属塩基を示す。）、 $-OH$ 、 $-NR_2$ 、 $-N^+R_3$ （Rは炭化水素基を示す）、エポキシ基、 $-SH$ 、 $-CN$ などから選ばれる少なくとも1つ以上の極性基を共重合又は付加反応で導入したもの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。

【0047】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としては、ユニオンカーバイト製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業製MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化製ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化学製MX5004、三洋化成製サンプレSP-150、旭化成製サランF310、F210などを挙げることができる。

【0048】本発明の磁性層に用いられる結合剤は、導電性酸化物粉末及び強磁性粉末の合計に対し、5～50質量%の範囲、好ましくは10～30質量%の範囲で用いることができる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30質量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～2



0質量%、ポリイソシアネートは2~20質量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみ又はポリウレタンとポリイソシアネートのみを使用することも可能である。

【0049】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 $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、破断伸びが $100\sim 2000\%$ 、破断応力は $0.49\sim 98\text{MPa}$  ( $0.05\sim 10\text{kg/mm}^2$ )、降伏点は $0.49\sim 98\text{MPa}$  ( $0.05\sim 10\text{kg/mm}^2$ ) が好ましい。

【0050】本発明の磁性層に用いられる結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などは、必要に応じて変えることはもちろん可能であり、むしろ最適化すべきであり、特に磁性層が複数層となる場合には、多層磁性層に関する公知技術等を適用できる。例えば、各層で結合剤量を変更する場合、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、後述する非磁性層の結合剤量を多くして柔軟性を持たせること等が例示される。

【0051】本発明に使用可能な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、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又は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、これらを単独又は硬化反応性の差を利用して二つ又はそれ以上の組合せで各層とも用いることができる。

#### 【0052】4. カーボンブラック

本発明における磁性層は、分散性を向上させるため前記導電性酸化粉末を含有することができるが、さらに前記導電性酸化粉末の他にカーボンブラックを含有することもできる。このようなカーボンブラックとしては、例えば、ゴム用ファース、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を挙げることができる。カーボンブラックの比表面

積は $5\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $10\sim 400\text{ml}/100\text{g}$ 、平均粒子径は $5\sim 300\text{nm}$ 、pHは $2\sim 10$ 、含水率は $0.1\sim 10\%$ 質量%、タッパ密度は $0.1\sim 1\text{g/ml}$ であることが好ましい。本発明に使用可能なカーボンブラックの具体的な例としては、キャボット製BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン製#80、#60、#55、#50、#35、三菱化学製#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#10B、コロニアンカーボン製CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどを挙げることができる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、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。これらのカーボンブラックは単独又は組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は、磁性体に対する量の $0.1\sim 30\%$ 質量%で用いることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、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。

【0053】したがって、上記カーボンブラックは、磁性層、後述する非磁性層又はバックコート層でその種類、量及び組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性を基に目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で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。

#### 【0054】5. 研磨剤

ヘッドのクリーニング効果を持たせたり塗膜を補強するため、本発明における磁性層には研磨剤を含有させることができる。研磨剤の平均粒子径（平均針状比が1乃至略1）は、通常、 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ である。また、平均長軸長は $0.20\mu\text{m}$ より大きく $3\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下である。また、通常、モース硬度5以上である。

【0055】研磨剤としては、例えば、 $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素など主としてモース硬度5以上の公知の材料が単独又は組合せを挙げることができる。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物又は元素が含まれる場合もある

が、主成分が90質量%以上であれば効果に変わりはない。電磁変換特性を高めるためには、その研磨剤の粒子サイズ粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。また、タップ密度は0.3~1.5g/ml、含水率は0.1~5質量%、pHは3~11、比表面積は10~80m<sup>2</sup>/gが好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが、研磨性が高く好ましい。

【0056】具体的には、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、HIT-60A、HIT-60G、HIT-70、HIT-80、HIT-82、HIT-100、スミコランダムAA-03、AA-04、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、ミクロンサイズダイヤモンド(0~1/4、0~1/6、0~1/8)の各グレード；製造元としては、東名ダイヤモンド、LANDS社、DuPont社、GE社など、戸田工業社製TF100、TF140、TF180などの研磨剤を挙げることができる。これら研磨剤の合計量は、強磁性金属粉末100質量部に対して、通常0~20質量部、望ましくは0~15質量部の範囲で添加される。研磨剤が含まれていれば十分な耐久性が得られ、また20質量部以下であれば表面性、充填度が劣化することもないため好ましい。なお、これら研磨剤は、あらかじめ前記結合剤で分散処理した後に磁性塗料中に添加してもかまわない。

#### 【0057】6. その他の添加剤

本発明における磁性層では、その他の添加剤として潤滑剤、帯電防止剤、分散剤・分散助剤、可塑剤などを適宜使用することができる。このような添加剤としては、例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、極性基を持つパーフルオロポリエーテル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル硫酸エステル及びそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステル及びそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、 $\alpha$ -ナフチルリン酸、フェニルリン酸、ジフェニルリン酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステル及びそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐してい

てもかまわない）、及びこれらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）又は炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか1つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステル、ジ脂肪酸エステル若しくはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミンなどを挙げることができる。

【0058】これらの具体例として、脂肪酸では、例えば、カプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸などを挙げることができる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリスレート、オクチルミリスレート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルパルミテート、2-ヘキシルドデシルパルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、エチレングリコールジオレイル、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコールなどを挙げることができる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体などのノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウム又はスルホニウム類などのカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステル基、リン酸エステル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベグイン型などの両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも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、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30質量%以下でありことが好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

【0059】本発明で使用される潤滑剤及び界面活性剤

は、個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量及び相乗的効果を生み出す潤滑剤の併用比率は、目的に応じ最適に定められるべきものである。例えば、磁性層と後述する非磁性層とで融点の異なる脂肪酸を用いて表面へのにじみ出しを調整する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを調整する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を後述する非磁性層で多くして潤滑効果を向上させる、等が考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として強磁性粉末及び導電性酸化物粉末に対し、通常、0.1～50質量%、好ましくは2～25質量%の範囲で選択される。

【0060】また本発明で用いられる添加剤のすべて又はその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない。例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部又は全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0061】本発明で用いられる有機溶剤は公知のものが使用できる。具体的には、例えば、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、クロ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、ジクロル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、ヘキサン等を使用することができる。

【0062】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、水分等の不純分が含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磁性層と非磁性層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてもかまわない。非磁性層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、具体的には上層溶剤組成

の算術平均値が下層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15以上の溶剤が50%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8～11であることが好ましい。

#### 【0063】7. 磁性層の特性

本発明の磁気記録媒体における磁性層の厚さは、0.01～0.5  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.02～0.3  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、0.02～0.2  $\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。磁性層の厚さが0.01  $\mu\text{m}$ 以上であれば、媒体として必要な残留磁束 ( $\Phi_r$ ) を確保することができ、出力が不足することはない。また、磁性層の厚さのむらを少なくし、出力の変動を抑えることができる。一方、磁性層の厚さが0.5  $\mu\text{m}$ 以下であれば、MRヘッド等における再生時に残留磁束 ( $\Phi_r$ ) が大きくなってヘッドを飽和させることもないため好ましい。

【0064】本発明における磁性層の残留磁束密度  $B_r$  は、50～500 mT の範囲であることが好ましく、60～480 mT であることがさらに好ましく、80～460 mT であることが最も好ましい。残留磁束密度が50 mT 以上あれば、媒体の残留磁束 ( $\Phi_r$ ) が不足して出力を低下することもない。また、残留磁束密度が500 mT 以下であれば、媒体の残留磁束 ( $\Phi_r$ ) が大きくなってヘッドが飽和されることもない。したがって、残留磁束密度  $B_r$  と磁性層の厚さ  $\delta$  の積  $B_r \cdot \delta$  は、5～100 mT  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、8～80 mT  $\mu\text{m}$  であることがさらに好ましく、8～65 mT  $\mu\text{m}$  であることが最も好ましい。ここに、上記の残留磁束密度  $B_r$  と磁性層の厚さ  $\delta$  との積  $B_r \cdot \delta$  は、その媒体の残留磁束 ( $\Phi_r$ ) の強さを表し、磁気ヘッドの有する飽和磁束密度 ( $B_s$ ) によりそのヘッドに適した残留磁束 ( $\Phi_r$ ) を選定することができる。

【0065】磁性層における保磁力 ( $H_c$ ) は、記録に使用するヘッド性能に依存するが、Fe-Ta-N等の高飽和磁束密度 ( $B_s$ ) 材料を用いたヘッドの使用と、高記録密度の達成を考慮すれば、該保磁力 ( $H_c$ ) は135 kA/m以上であることが好ましい。一方、保磁力 ( $H_c$ ) の上限については、磁性層が薄い場合には保磁力 ( $H_c$ ) が440 kA/m程度までは記録することができる。したがって、強磁性粉末の磁性層における保磁力 ( $H_c$ ) は、好ましくは135～440 kA/mであり、さらに好ましくは150～400 kA/mの範囲である。

【0066】磁性層の中心面平均表面粗さ ( $R_a$ ) は0.5～4 nm、好ましくは0.8～3.5 nm、さらに好ましくは1～3 nmである。 $R_a$  値が0.5～4 nmの範囲内であれば、表面が平滑である上、走行不良となるもなく、かつ高密度記録に適したものとなる。この  $R_a$  値は、WYKO社 (USアリゾナ州) 製の光干渉3

次元粗さ計「HD-2000」を用いて、磁性層表面をMIRAU法で約 $184\mu\text{m} \times 242\mu\text{m}$ の面積から測定して求められる。対物レンズ50倍、中間レンズ0.5倍で傾き補正、円筒補正を加えている。表面性に関しては、Ra値の他に表面の突起の高さの低減及び数を削減させることも重要である。

【0067】磁性層表面において、最大高さ $R_{\text{max}}$ は $0.5\mu\text{m}$ 以下、十点平均粗さ $R_z$ は $0.3\mu\text{m}$ 以下、中心面山高さ $R_p$ は $0.3\mu\text{m}$ 以下、中心面谷深さ $R_v$ は $0.3\mu\text{m}$ 以下、中心面面積率 $S_r$ は20~80%以下、平均波長 $\lambda_a$ は $5 \sim 300\mu\text{m}$ 以下が好ましい。磁性層の表面突起は $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の大きさのものを0~2000個の範囲で任意に設定することが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロール、磁性層表面に分散される無機粒子の制御、磁性層に添加し得る粉体の粒径と量、カレンダー処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは $\pm 3\text{mm}$ 以内とすることが好ましい。

【0068】「非磁性層」本発明の磁気記録媒体は、磁性層（上層）に加えて非磁性層（下層）を有することができる。非磁性層は、非磁性粉末及び結合剤と、前記磁性層と同様、導電性酸化粉末と必要に応じて添加剤を含有することができる。

【0069】1. 非磁性粉末  
非磁性層に用いられる非磁性粉末は、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属窒化物、金属炭化物等の無機化合物から適宜選択することができる。このような無機化合物としては、例えば、 $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、オキシ水酸化鉄（ゲータイト他）、窒化珪素、 $\text{TiO}_2$ 、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウムなどを挙げることができ、これらの無機化合物は単独で又はこれらを組み合わせて使用することができる。特に、入手の容易さ、コスト、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと、磁性層との相性の良さ等から、 $\text{TiO}_2$ 、酸化亜鉛、オキシ水酸化鉄、酸化鉄、硫酸バリウム、導電性酸化スズが好ましく、磁性層にも存在する $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）、オキシ水酸化鉄（ゲータイト）がさらに好ましい。

【0070】上記 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）を使用する場合、粒子サイズが揃った磁性酸化鉄やメタル用原料を加熱脱水し、さらにアニール処理により空孔を少なくし、必要によりAl、Si化合物で表面処理をしたものが好ましい。また、 $\text{TiO}_2$ を使用する場合、 $\text{TiO}_2$ は光触媒性があり、光に触れるとラジカルを発生し、結合剤や潤滑剤と反応するおそれがある。このため、 $\text{TiO}_2$

を無機質化合物として使用する場合には、Al、Feなどを1~10%固溶させたり、表面をAl、Si化合物などで処理して触媒作用を低下させることが好ましい。

【0071】非磁性粉末の形状は、針状、球状、多面体状、板状及び紡錘状のいずれであってもよいが、紡錘状のものを選択することが好ましい。また、非磁性粉末の粒子サイズは $0.005 \sim 0.20\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.005 \sim 0.15\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また非磁性粉末の粒子サイズは、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。

【0072】非磁性粉末の平均長軸長は、非磁性粉末が針状金属酸化物である場合には、 $0.005 \sim 0.20\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.005 \sim 0.15\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $0.005 \sim 0.13\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。平均針状比（平均長軸長/平均短軸長）は、通常1.0~1.2であり、好ましくは1.2~1.0である。タップ密度は、通常 $0.3 \sim 1.5\text{g}/\text{ml}$ 、好ましくは $0.4 \sim 1.3\text{g}/\text{ml}$ である。非磁性粉末の含水率は、通常0.2~5質量%、好ましくは0.3~3質量%、さらに好ましくは0.3~1.5質量%である。非磁性粉末のpHは通常、2~12であるが、pHは5.5~11の間が特に好ましい。

【0073】非磁性粉末の比表面積（ $S_{\text{BET}}$ ）は、 $1 \sim 120\text{m}^2/\text{g}$ であり、 $5 \sim 110\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $10 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましい。非磁性粉末の結晶子サイズは、 $40 \sim 1000\text{\AA}$ が好ましく、 $40 \sim 800\text{\AA}$ がより好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量（DBP吸油量）は、通常 $5 \sim 100\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 80\text{ml}/100\text{g}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 60\text{ml}/100\text{g}$ である。比重は通常、1.5~7、好ましくは3~6である。非磁性粉末のステアリン酸吸着量は、通常 $1 \sim 20\text{mmol}/\text{m}^2$ 、好ましくは $2 \sim 15\text{mmol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $3 \sim 8\text{mmol}/\text{m}^2$ である。ステアリン酸吸着量が多い非磁性粉末を使用する時、表面に強く吸着する有機物で表面修飾して磁気記録媒体を作成することが摩擦係数を低下させることができるので好ましい。これらの非磁性粉末の表面にはAl、Mg、Si、Ti、Zr、Sn、Sb、Zn、Y化合物で表面処理することが好ましい。非磁性粉末の表面に存在させて、特に分散性に好ましいのは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 及びこれらの含水酸化物であるが、さらに好ましいのは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及びこれらの含水酸化物である。これらは組み合わせて使用してもよいし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを施した後にその表層をシリ

力を施す方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0074】非磁性粉末の具体的な例としては、例えば、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、HIT-82、戸田工業製 $\alpha$ -酸化鉄DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-550BX、DPN-550RX、DBN-650RX、DAN-850RX、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 $\alpha$ -酸化鉄 $\alpha$ -40、テイカ製酸化チタンMT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製酸化鉄DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO<sub>2</sub>P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0075】上記紡錘状の非磁性粉末は、各種の無機質化合物から製造することができるが、好ましくはオキシ水酸化鉄（ゲータイト）又は $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（ヘマタイト）から製造する。この $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の製法としては、上記強磁性金属粉末の項で説明した紡錘状ゲータイトの製法に準じて紡錘状ゲータイトを製造し、次いで酸化することにより形成することができる。またオキシ水酸化鉄（ゲータイト）として特開平10-53421号公報に記載されている方法により形成することができる。また、ゲータイト粒子を200～500℃の温度範囲で脱水するか、必要に応じて、さらに350～800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをして紡錘状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得ることができる。上記の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをするのは、脱水されて得られた紡錘状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子表面に生じている空孔を焼き鈍しにより、粒子の極表面を溶融させて空孔を塞いで平滑な表面形態にすることができるからである。さらに水熱反応により直接生成された $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も有効に使用することができる。

【0076】また、上記脱水又は焼き鈍しされる紡錘状ゲータイト粒子の表面をP、Si、B、Al、Zr、Sb、希土類元素（含むY）等の元素を含む焼結防止剤で処理し、ゲータイト粒子表面に前記元素又はその化合物を付着させると、好適な焼結防止効果及び分散効果が得られる。

【0077】本発明の非磁性層において用いられる $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（ヘマタイト）粒子は、前記脱水又は焼き鈍しをして得られた紡錘状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（ヘマタイト）粒子を水溶液中に分散して懸濁液とし、Al化合物を添加し

pH調整をして前記 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（ヘマタイト）粒子の粒子表面に前記Al化合物を被覆した後、汙過、水洗、乾燥、粉碎、必要によりさらに脱気・厚密処理等を施すことができる。Al化合物は、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩を使用することができる。この場合のAl化合物添加量は $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（ヘマタイト）粒子粉末に対してAl換算で通常、0.01～50質量%である。0.01質量%以上であれば、結合剤中に充分分散することができ、また50質量%以下であれば、粒子表面に浮遊するAl化合物同士が相互作用することもなく好ましい。

【0078】さらに上記 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（ヘマタイト）粒子は、Al化合物と共にSi化合物を始めとして、P、Ti、Mn、Ni、Zn、Zr、Sn、Sb、希土類元素（含むY）から選ばれる化合物の1種又は2種以上を用いて被覆することもできる。Al化合物と共に用いるこれらの化合物の添加量は、それぞれ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（ヘマタイト）に対して通常、0.01～50質量%の範囲である。0.01質量%以上であれば分散性を向上することができ、また50質量%以内であれば、粒子表面以外に浮遊する化合物同士が相互作用をすることもなく好ましい。

【0079】本発明における非磁性層は、カーボンブラックを含有することができる。カーボンブラックは、表面電気抵抗（Rs）を下げ、光透過率を小さくし、かつ所望のマイクロビッカース硬度が得られるという公知の効果を付与し得る。また、カーボンブラックは、非磁性層内で潤滑剤貯蔵の効果をも付与することができる。カーボンブラックの種類は、ゴム用ファーンエス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、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。非磁性層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0080】非磁性層のカーボンブラックの比表面積は、通常50～500m<sup>2</sup>/g、好ましくは70～400m<sup>2</sup>/gである。またDBP吸油量は、通常20～400ml/100g、好ましくは30～400ml/100gである。カーボンブラックの平均粒子径は、通常5～80nm、好ましく10～50nm、さらに好ましくは10～40nmである。カーボンブラックのpHは2～10、含水率は0.1～10質量%、タッパ密度は0.1～1g/mlが好ましい。

【0081】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製BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化学製#3050B、#3150B、#3750B、#3

950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コロンビアンカーボン製 CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー製ケッチェンブラックECなどがあげられる。

【0082】カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、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。これらのカーボンブラックは上記無機質非磁性粉末に対して50質量%を越えない範囲、下層総質量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独又は組合せで使用することができる。本発明で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。

【0083】非磁性層には上記非磁性粉末のほか、磁性層と同様の導電性酸化物粉末や結合剤を使用することができる。また目的に応じて有機粉末を添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号公報、特開昭60-255827号公報に記されているようなものが使用できる。

【0084】非磁性層の結合剤（種類と量）、潤滑剤、分散剤、添加剤の量、種類、溶剤、分散方法に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。また非磁性層には、補強剤を兼ねて研磨剤を添加することもできる。研磨剤としては $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独又は組合せで使用される。また、これらの研磨剤同士の複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90質量%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~1 $\mu$ mが好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせた、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。タップ密度は0.3~1.5g/cc、含水率は0.1~5質量%、pHは2~11、比表面積は1~40m<sup>2</sup>/gが好

ましい。研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが、研磨性が高く好ましい。

【0085】具体的には住友化学社製AKP-10、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-20、HIT-30、HIT-50、HIT-60A、HIT-60G、HIT-70、HIT-80、HIT-82、HIT-100、スミコラダムAA-03、AA-04、AA-06、レイノルズ社製ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製WA10000、上村工業社製UB20、日本化学工業社製G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製TF100、TF140、イビデン社製ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製B-3などが挙げられる。非磁性層に添加することで磁性層表面形状を制御したり、磁性層表面の無機粒子の突出状態を制御したりすることができる。これら非磁性層に添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適値に設定すべきものである。

【0086】[バックコート層] 本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の磁性層又は非磁性層及び磁性層が設けられた面とは反対の面にバックコート層を有することができる。バックコート層には、主としてカーボンブラック又は導電性酸化物粉末が含まれる。バックコート層に含まれる導電性酸化物粉末としては、上記磁性層又は非磁性層で使用されるものと同一の導電性酸化物粉末を使用することができる。また、バックコート層におけるカーボンブラックは、平均粒子サイズの異なる二種類のものを使用することが好ましい。この場合、その平均粒子サイズが10~30nm、好ましくは10~20nmの微粒子状カーボンブラックと平均粒子サイズが150~300nm、好ましくは230~300nmの粗粒子状カーボンブラックを使用する。

【0087】一般に、上記のような微粒子状のカーボンブラックの添加により、バックコート層の表面電気抵抗を低くすることができる。また微粒子状カーボンブラックは、一般に液体潤滑剤の保持力に優れ、潤滑剤を併用する場合には、摩擦係数の低減化に寄与することができる。一方、粒子サイズが150~300nmの粗粒子状カーボンブラックは、固体潤滑剤としての機能を有しており、またバックコート層の表面に微小突起を形成し、接触面積を低減化して、摩擦係数の低減化に寄与する。しかし、粗粒子状カーボンブラックは、過酷な走行系では、テープ摺動により、バックコート層からの脱落が生じ易くなり、エラー比率の増大につながる欠点を有している。導電性酸化物粉末は、前述の透明度の高い（光透過性の高い）導電性酸化物粉末が有効である。

【0088】微粒子状カーボンブラックの具体的な商品としては、例えば、RAVEN2000B（平均粒子径18nm）、RAVEN1500B（平均粒子径17nm）

m) (以上、コロンビアカーボン社製)、BP800 (平均粒子径17 nm) (キャボット社製)、PRINTEX90 (平均粒子径14 nm)、PRINTEX95 (平均粒子径15 nm)、PRINTEX85 (平均粒子径16 nm)、PRINTEX75 (平均粒子径17 nm) (以上、デグサ社製)、#3950 (平均粒子径16 nm) (三菱化学(株)製)などを挙げることができる。また粗粒子カーボンブラックの具体的な商品の例としては、サーマルブラック (平均粒子径270 nm) (カーンカルブ社製)、RAVEN MTP (平均粒子径275 nm) (コロンビアカーボン社製)を挙げることができる。

【0089】バックコート層において平均粒子サイズの異なる二種類のものを使用する場合、10~30 nmの微粒子状カーボンブラックと150~300 nmの粗粒子状カーボンブラックの含有比率(質量比)は、微粒子状カーボンブラック:粗粒子状カーボンブラック=99:1~75:25の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは、98:2~85:15の範囲である。

【0090】バックコート層中のカーボンブラック(二種類のものを使用する場合には、その全量)又は導電性酸化物粉末の含有量は、結合剤100質量部に対して、通常30~80質量部の範囲であり、好ましくは、45~65質量部の範囲である。

【0091】モース硬度が5~9の硬質無機粉末を添加することにより、バックコート層の強度が強化され、走行耐久性が向上する。無機粉末をカーボンブラックと共に使用すると、繰り返し摺動に対しても劣化が少なく、強いバックコート層となる。またこの無機粉末の添加により、適度の研磨力が付与され、テープガイドボール等への削り屑の付着が低減する。

【0092】硬質無機粉末は、その平均粒子径が5~250 nm、さらに好ましくは5~230 nmの範囲にあることが好ましい。

【0093】モース硬度が5~9の硬質無機質粉末としては、例えば、 $\alpha$ -酸化鉄、 $\alpha$ -アルミナ、及び酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )を挙げることができる。これらの粉末は、それぞれ単独で用いても良いし、あるいは併用しても良い。これらの内では、 $\alpha$ -酸化鉄又は $\alpha$ -アルミナが好ましい。硬質無機粉末の含有量は、カーボンブラック100質量部に対して通常0.2~30質量部であり、好ましくは、0.3~20質量部である。

【0094】バックコート層には、特定の平均粒子径を有するモース硬度5~9の無機粉末と、前記平均粒子径の異なる二種類のカーボンブラックとが含有されていること、又は前述の透明度の高い導電性酸化物粉末を主として含有されていることが好ましく、用途により適宜選択すればよい。

【0095】バックコート層には、さらに潤滑剤を含有させることができる。潤滑剤は、前述した磁性層に使用

できる潤滑剤として挙げた潤滑剤の中から適宜選択して使用できる。バックコート層において、潤滑剤は、結合剤100質量部に対して通常0.5~5質量部の範囲で添加される。

【0096】「非磁性支持体」本発明に用いられる非磁性支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド(例えば、アラミド等の芳香族ポリアミド)、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムを使用することができる。ポリエチレンナフタレート、アラミドなどの高強度支持体を用いることが好ましい。また必要に応じて、磁性層側と磁性層を設けない場合のその反対面側との表面粗さを変えるため、特開平3-224127号公報に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの非磁性支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理などを行ってもよい。また本発明の非磁性支持体としてアルミ又はガラス基板を適用することも可能である。

【0097】非磁性支持体表面をWYKO社製干渉3次元粗さ計「HD-2000」を用いたMIRAU法で測定した中心面平均表面粗さ( $R_a$ )は通常、8.0 nm以下、好ましくは4.0 nm以下、さらに好ましくは2.0 nm以下のものを使用する。これらの非磁性支持体は、単に中心面平均表面粗さが小さいだけではなく、0.5  $\mu\text{m}$ 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支持体に添加されるフィルターの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィルターとしては一例としては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微粉末を挙げることができる。非磁性支持体の最大高さ $SR_{\max}$ は1  $\mu\text{m}$ 以下、十点平均粗さ $SR_z$ は0.5  $\mu\text{m}$ 以下、中心面山高さは $SR_p$ は0.5  $\mu\text{m}$ 以下、中心面谷深さ $SR_v$ は0.5  $\mu\text{m}$ 以下、中心面面積率 $S_{S_r}$ は10~90%、平均波長 $S_{\lambda_a}$ は5~300  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るため、これら支持体の表面突起分布をフィルターにより任意にコントロールできるものであり、0.01~1  $\mu\text{m}$ の大きさのもの各々を0.1  $\text{mm}^2$ あたり0~2000個の範囲でコントロールすることができる。

【0098】本発明に用いられる非磁性支持体のF-5値は、好ましくは0.049~0.49 GPa (5~50  $\text{kg}/\text{mm}^2$ )、また、支持体の100℃30分での熱収縮率は、好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は0.049~0.98 GPa (5~100  $\text{kg}/\text{mm}^2$ )、弾性率は0.98~19.6 GPa (100~2000  $\text{kg}/\text{mm}^2$ )が好ましい。温度膨張係数は

$10^{-4} \sim 10^{-8} / ^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。湿度膨張係数は $10^{-4} / \text{RH}\%$ 以下であり、好ましくは $10^{-5} / \text{RH}\%$ 以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し10%以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0099】〔層構成〕本発明の磁気記録媒体は、磁気テープの場合、非磁性支持体上の一方の面に磁性層、又は非磁性層及び磁性層をこの順に有し、必要に応じて磁性層、又は非磁性層及び磁性層が設けられた面とは反対の面にバックコート層を有する層構成をとることができる。一方、磁気ディスクの場合、非磁性支持体の両面において磁性層を有するか又は非磁性層及び磁性層をこの順に有する層構成をとることができる。

【0100】本発明の磁気記録媒体は、基本的に磁性層、又は非磁性層及び磁性層の二層からなるが、本発明の要件を満足する範囲で磁性層を複層化してもよく、同様に非磁性層も複層化し得る。さらに、必要により種々の機能を持たせた任意の層を設けることも可能である。

【0101】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は、非磁性支持体は、通常 $2.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、磁気テープの場合は、体積密度を大きくするため $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3.0 \sim 8 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また、磁気ディスクの場合は、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $25 \sim 80 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0102】磁気記録媒体が磁性層及び非磁性層の重層を有する場合には、非磁性支持体と非磁性層との間に、また磁性層からなる単層を有する場合には、非磁性支持体と磁性層との間に、密着性向上のための下塗層をそれぞれ設けてもかまわない。下塗層の厚みは、通常 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0103】また、磁気テープの場合には、さらに帯電防止やカール補正などの効果を出すために非磁性支持体上の磁性層を設けた面とは反対の面にバックコート層を設けることもできる。このバックコート層の厚みは、通常 $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ であり、 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0104】本発明における磁性層の厚さは、用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものである。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。また、本発明の非磁性層の厚さは、通常 $0.2 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であり、 $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0105】なお、本発明の非磁性層は、実質的に非磁性であればその効果を発揮するものであり、例えば不純物として又は意図的に少量の磁性体を含んでも、本発明の効果を示すものであり、本発明と実質的に同一の構成

と見なすことができることは言うまでもない。実質的に非磁性とは、非磁性層の残留磁束密度( $B_r$ )が $50 \text{ mT}$ 以下又は保磁力( $H_c$ )が磁性層の約40%以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と保磁力がゼロの場合である。

【0106】〔製法〕本発明において、非磁性層及び磁性層をこの順序で支持体に設ける方法としては、特に制限はないが、ウェット・オン・ウェット方式が好ましい。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、分散工程及びこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程は、それぞれ2段階以上に分かれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初又は途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニード、連続ニード、加圧ニード、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニードを用いる場合、強磁性粉末又は非磁性粉末と結合剤のすべて若しくはその一部（ただし全結合剤の30質量%以上が好ましい）及び強磁性粉末100部に対し15～500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、特開平1-79274号公報に記載されている。また、磁性層用塗布液及び非磁性層用塗布液を分散させるためにガラスビーズを用いることができ、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。分散速度がことなる強磁性粉末、研磨剤、カーボンブラックをあらかじめ別々に分散し、混合し必要によりさらに微分散して塗布液とすることができる。

【0107】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のようなウェット・オン・ウェット方式を用いることが好ましい。

(1) 磁性塗料の塗布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等により、まず非磁性層（下層）を塗布し、非磁性層がウェット状態のうちに特公平1-46186号公報や特開昭60-238179号公報又は特開平2-265672号公報に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により磁性層（上層）を塗布する方法。

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報又は特開平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する一つの塗布ヘッドにより上下層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下層をほぼ同時に塗布する方法。

【0108】なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号公報や特開平1-236968号公報に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液に剪断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471号公報に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を実現するには非磁性層（下層）を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布を用いても無論かまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

【0109】非磁性支持体上に形成された磁性層は、カレンダーにより表面成形処理されることが好ましい。カレンダー処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロール又は金属ロールで処理するが、特に両面磁性層とする場合は金属ロールどうして処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm以上、さらに好ましくは300kg/cm以上である。カレンダー処理後にダイヤモンドホイールで表面に存在する過剰の結合剤の除去処理を行ったり、スリット後サファイヤブレードや研磨テープを使用して表面層の余剰の結合剤を除去する。このような処理により、繰り返し走行させた時、過剰の結合剤が流動し摩擦係数が増加したり、ヘッドの目詰まりを防止することができる。

【0110】本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は、温度-10～40℃、湿度0～95%の範囲において、通常0.5以下、好ましくは0.3以下、表面固有抵抗は、好ましくは磁性面で $10^4 \sim 10^{12}$ オーム/sq、帯電位は-500Vから+500V以内が好

磁性塗料（上層用-1）

強磁性金属粉末：

100部

〔組成：Co/Fe=30.5原子%

Al/Fe=9.8原子%

Y/Fe=8.6原子%

表面酸化膜厚28Å、水分1.0質量%、溶出鉄3.5ppm/g

Hc:190.2kA/m、 $S_{\text{BET}}$ :52m<sup>2</sup>/g、

$\sigma_s$ :135A m<sup>2</sup>/kg、

平均長軸長:0.060μm

長軸長の変動係数（以下、単に「変動係数」と記す）:19%、

ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは0.98～19.6GPa（100～2000kg/mm<sup>2</sup>）、破断強度は好ましくは0.098～0.686GPa（10～70kg/mm<sup>2</sup>）、磁気記録媒体の弾性率は面内各方向で好ましくは0.98～14.7GPa（100～1500kg/mm<sup>2</sup>）、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、最も好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度（110Hzで測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点）は50～120℃が好ましく、非磁性層のガラス転移温度は0～100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$  N/cm<sup>2</sup>（ $1 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9$  dyne/cm<sup>2</sup>）の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内でほぼ等しいことが好ましい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは10mg/m<sup>2</sup>以下である。塗布層が有する空隙率は下層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。

【0111】本発明の磁気記録媒体は、目的に応じ非磁性層と磁性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、磁性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。

【0112】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を説明する。なお、ここに示す成分、割合、操作、順序等は本発明の精神から逸脱しない範囲において変更し得るものであることは、本業界に携わるものにとっては容易に理解されることである。したがって本発明は下記の実施例に制限されるべきものではない。また、実施例中の「部」特に示さない限り質量部を示す。

【0113】

単結晶率：35%、結晶子サイズ：120 Å、平均針状比：6.4

水溶性Na：2.0 ppm、水溶性Ca：5.0 ppm]

塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン社製)	12部
ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製)	5部
導電性酸化物粉末 (表1及び2に示す)	0～90部
$\alpha$ -アルミナ HIT60A (住友化学製)	5部
カーボンブラック [平均粒子径：30 nm] (表2に示す)	0～5部
フェニルホスホン酸	3部
ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	0.5部
メチルエチルケトン	180部
シクロヘキサノン	180部

#### 【0114】

磁性塗料 (上層用-2)

六方晶系フェライト磁性粉末	100部
[平均板径：22.4 nm	
平均板厚：6.8 nm	
比表面積：67.8 nm <sup>2</sup> /g	
保磁力H <sub>c</sub> ：233.2 kA/m	
飽和磁化 $\sigma_s$ ：51.2 A·m <sup>2</sup> /kg]	

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体	12部
[ $-\text{SO}_3\text{K}$ 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	4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、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基： $1 \times 10^{-4}$ eq/g含有]	
導電性酸化物粉末 (表1及び表2に示す)	0～5部
フェニルホスホン酸	3部
$\alpha$ -アルミナ [平均粒子径：0.15 $\mu\text{m}$ ]	2部
カーボンブラック [平均粒子径：30 nm] (表2に示す)	0～5部
ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	2部
メチルエチルケトン	125部
シクロヘキサノン	125部

#### 【0115】

磁性塗料 (上層用-3)

六方晶系フェライト磁性粉末	100部
[平均板径：22.4 nm	
平均板厚：6.8 nm	
比表面積：67.8 nm <sup>2</sup> /g	
保磁力H <sub>c</sub> ：233.2 kA/m	
飽和磁化 $\sigma_s$ ：51.2 A·m <sup>2</sup> /kg]	

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体	15部
[ $-\text{SO}_3\text{K}$ 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	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、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基： $1 \times 10^{-4}$ eq/g含有]	
導電性酸化物粉末 (表1及び表2に示す)	0～5部
フェニルホスホン酸	3部

$\alpha$ -アルミナ (平均粒子径: $0.15\mu\text{m}$ )	2部
カーボンブラック (平均粒子径: $30\text{nm}$ ) (表2に示す)	0~5部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	2部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトン	125部
シクロヘキサノン	125部

## 【0116】

## 非磁性塗料 (下層用-1)

無機質非磁性粉末 [平均長軸長 $0.12\mu\text{m}$ のヘマタイト]	80部
$\alpha$ アルミナ HIT55 (住友化学製)	5部
[HIT55/MR110/MEK=5部/1部/4部の別分散品] (アルミナ換算)	
カーボンブラック	20部
コンダクテックスSC-U (コロムビアカーボン社製)	
塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン製)	12部
ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製)	5部
フェニルホスホン酸	3部
ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	0.5部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン (7/3混合溶剤)	300部

## 【0117】

## 非磁性塗料 (下層用-2)

針状ヘマタイト	80部
[BET法による比表面積: $55\text{m}^2/\text{g}$ 、 平均長軸長: $0.10\mu\text{m}$ 平均針状比: 7 pH: 8.8 アルミ処理: $\text{Al}_2\text{O}_3$ として1質量%]	
カーボンブラック	20部
[平均粒子径: $17\text{nm}$ 、 DBP及油量: $80\text{ml}/100\text{g}$ 、 BET法による表面積: $240\text{m}^2/\text{g}$ pH: 7.5]	
結合剤樹脂	
塩化ビニル共重合体	12部
[- $\text{SO}_3\text{K}$ 基を $1 \times 10^{-4}\text{eq}/\text{g}$ 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、- $\text{SO}_3\text{Na}$ 基: $1 \times 10^{-4}\text{eq}/\text{g}$ 含有]	
フェニルホスホン酸	3部
ブチルステアレート	3部
ステアリン酸	3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	280部

## 【0118】

## 非磁性塗料 (下層用-3)

針状ヘマタイト	80部
[BET法による比表面積: $55\text{m}^2/\text{g}$ 、 平均長軸長: $0.10\mu\text{m}$ 平均針状比: 7]	

pH: 8.8	
アルミ処理: $Al_2O_3$ として1質量%	
カーボンブラック	20部
[平均粒子径: 17 nm、 DBP及油量: 80 ml/100 g、 BET法による表面積: 240 m <sup>2</sup> /g pH: 7.5]	
結合剤樹脂	
塩化ビニル共重合体	15部
[ $-SO_3K$ 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、 $-SO_3Na$ 基: $1 \times 10^{-4}$ eq/g含有]	
フェニルホスホン酸	3部
$\alpha$ -アルミナ [平均粒子径: 0.15 $\mu$ m]	2部
カーボンブラック [平均粒子径: 30 nm]	5部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	2部
ステアリン酸	3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	280部

## 【0119】

バックコート層塗料	
微粒子状カーボンブラック粉末	100部
[キャボット社製BP-800、平均粒子径: 17 nm]	
粗粒子状カーボンブラック粉末	3部
[カーンカルブ社製サーマルブラック、平均粒子径: 270 nm]	
$\alpha$ -アルミナ (硬質無機粉末)	
HIT55	0.5部
[HIT55/MR110/MEK = 5部/1部/4部の別分散品]	(アルミナ換算)
ニトロセルロース樹脂	108部
ポリウレタン樹脂	15部
ポリイソシアネート	40部
ポリエステル樹脂	5部
分散剤: オレイン酸銅	4部
銅フタロシアニン	4部
硫酸バリウム	5部
メチルエチルケトン	2200部
酢酸ブチル	300部
トルエン	600部

## 【0120】

【表1】

No	平均粒径( $\mu$ m)	変動係数(%)	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	粉末抵抗( $\Omega$ cm)	組成
1	0.02	24	66	1.8	Sb <sup>5+</sup> -7SnO <sub>2</sub> (ATO)
2	0.03	20	45	0.50	Sn <sup>4+</sup> -7In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ITO)
3	0.03	29	55	0.65	Sn <sup>4+</sup> -7InN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ITO)

【0121】上記の磁性塗料(上層用-1)及び非磁性塗料(下層用-1)のそれぞれについて、顔料、塩化ビニル重合体、フェニルホスホン酸と処方量の50%の各溶剤をニーダで混練した後、ポリウレタン樹脂と残りの成分とを加えて、サンドミルで分散して磁性層用(分散

時間2時間)又は非磁性層用(分散時間3時間)の分散液を作成した。得られた各々の分散液にポリイソシアネートを5部、さらにそれぞれにシクロヘキサノン30部を加え、仕上げ分散後、1  $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用及び磁性層形成

用の塗布液をそれぞれ調製した。また バックコート層を形成する各成分を連続ニーダで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液を1 $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、バックコート層形成用塗布液を調製した。

【0122】上記の磁性塗料（上層用-2、3）及び非磁性塗料（下層用-2、3）のそれぞれについて、顔料、塩化ビニル重合体、フェニルホスホン酸と処方量の50%の各溶剤をニーダで混練した後、ポリウレタン樹脂と残りの成分とを加えて、サンドミルで分散して磁性層用（分散時間4～10時間）又は非磁性層用（分散時間3時間）の分散液を作成した。得られた各々の分散液にポリイソシアネートを5部、さらにそれぞれにシクロヘキサノン30部を加え、仕上げ分散後、1 $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用及び磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0123】（テープの作成；実施例1～8、比較例1～4）得られた非磁性層形成用塗布液（下層用-1又は2）を乾燥後の下層の厚さが1.7 $\mu$ mになるように、さらにその直後にその上に磁性層の厚さが0.08～0.2 $\mu$ mの範囲の厚みとなるように、厚さ4.4 $\mu$ mで中心面平均表面粗さが2nmのアラミド支持体（商品名：ミクトロン）上に磁性層形成用塗布液（上層用-1又は2）を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500mT）を通過させた後、ソレノイド磁石（磁束密度500mT）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た後、バックコート層形成用塗布液（バックコート層塗料）を磁性面と反対側の支持体面に乾燥後のバック層の厚さが0.5 $\mu$ mとなるように塗布を行い乾燥した後、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℃、線圧2940N/cmで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3.8mm幅及び8mm幅にスリットしてテープサンプルを作成した。サンプルの磁気特性、表面粗さ、電磁変換特性、耐久性及びDC磁化乱れを測定した。条件を表2に、評価結果を表3及び表4に示す。

【0124】

【表2】

番号	磁性層塗料(上層)					非磁性層塗料(下層)
	導電性酸化物粉末		カーボンブラック 添加量(部)	磁性塗料種類	分散時間 (時間)	
	NO	添加量(部)				
実施例-1	1	5	0	上層用-1	2	下層用-1
実施例-2	2	15	0	上層用-1	2	下層用-1
実施例-3	2	15	0	上層用-1	2	下層用-1
実施例-4	2	1	0	上層用-1	2	下層用-1
実施例-5	2	90	0	上層用-1	2	下層用-1
実施例-6	2	5	0	上層用-2	4	下層用-2
実施例-7	2	5	0	上層用-2	10	下層用-2
実施例-8	3	5	0	上層用-2	10	下層用-2
実施例-9	2	0.5	0	上層用-3	10	下層用-3
実施例-10	2	5	0	上層用-3	10	下層用-3
比較例-1	-	0	0	上層用-1	2	下層用-1
比較例-2	-	0	5	上層用-1	2	下層用-1
比較例-3	-	0	0	上層用-2	10	下層用-2
比較例-4	-	0	5	上層用-2	10	下層用-2
比較例-5	-	0	5	上層用-3	10	下層用-3
比較例-6	-	0	0	上層用-3	10	下層用-3

【0125】

【表3】

番号	Hc (kA/m)	磁性層厚み $\delta$ ( $\mu$ m)	Br $\cdot$ $\delta$ (mT $\cdot$ $\mu$ m)	DC磁化乱れ 相対値	表面粗さ(Ra) (nm)	出力 (dB)	C/N (dB)	耐久性	
実施例 1	205.2	0.12	43.9	100	2.1	0.0	0.0	ハス回数	ヘット汚れ
実施例 2	207.5	0.12	41.0	103	2.4	-0.3	-0.1	2000	○
実施例 3	207.0	0.08	29.2	105	2.0	-0.5	-0.1	2000	○
実施例 4	200.4	0.08	34.5	100	1.8	0.2	0.1	2000	○
実施例 5	208.9	0.16	37.4	97	2.6	-0.6	0.3	2000	○
実施例-12	208.5	0.16	37.6	90	2.4	-0.4	0.6	2000	○
比較例 1	198.7	0.08	36.2	115	2.2	-0.7	-1.5	200	x
比較例 2	207.7	0.12	36.8	110	3.5	-4.2	-10.4	2000	△
比較例 7	207.9	0.12	36.8	111	3.6	-4.1	-10.3	2000	△

【0126】

【表4】

番号	Hc (kA/m)	磁性層厚み $\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	Br $\cdot\delta$ (mT $\cdot\mu\text{m}$ )	DC磁化乱れ 相対値	表面粗さ(Ra) (nm)	出力 (dB)	C/N (dB)	耐久性	
								バス回数	ヘッド汚れ
実施例 6	237.2	0.20	18.8	100	2.0	0.0	0.0	2000	○
実施例 7	237.5	0.20	19.4	95	1.8	0.4	0.8	2000	○
実施例 8	237	0.20	18.9	98	2.0	0.2	0.3	2000	○
実施例-11	237.4	0.20	18.8	102	2.1	0.0	-0.1	2000	○
比較例 3	235.1	0.20	20.5	119	2.3	-0.4	-1.1	1500	×
比較例 4	241.9	0.20	14.1	115	3.2	-4.0	-9.5	2000	○

【0127】(フレキシブルディスクの作成; 実施例 9、10、比較例 5、6) 得られた非磁性層形成用塗布液(下層用-3)を厚さ $68\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に乾燥後の厚さが $1.5\mu\text{m}$ 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、磁性層形成用塗布液(上層用-3)を用いて磁性層の塗布量を変化させることにより磁性層の厚みを変化させて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中心磁界強度 $398\text{kA/m}$ の同極対抗希土類磁石中を通過させ、長手方向に配向した後、周波数 $50\text{Hz}$ で磁場強度 $24\text{kA/m}$ 、次いで周波数 $50\text{Hz}$ で $12\text{kA/m}$ である2つの磁場強度交流磁場発生装置の中を通過させランダム配向処理を行った。これにより配向度比 $98\%$ 以上を得ることが

できた。もう片方の支持体面にも同様に塗布、配向し、乾燥後、7段のカレンダーで温度 $90^\circ\text{C}$ 、線圧 $2940\text{N/cm}$ にて処理を行った。3.7インチに打ち抜き、サーモ処理( $70^\circ\text{C}$  24時間)を行い塗布層の硬化処理を促進させ、研磨テープでバーニッシュ処理を行い、表面の突起を削る後処理を行った。ライナーが内側に設置済の3.7インチのカートリッジ(米IOMEGA社製ZIP-ディスクカートリッジ)に入れ、所定の機構部品を付加し、3.7インチフロッピー(登録商標)ディスクを得た。振動試料型磁力計を使用しサンプルの磁気特性を測定した。さらに表面粗さ、電磁変換特性を測定した。条件を表2に評価結果を表5に示す。

【0128】

【表5】

番号	Hc (kA/m)	磁性層厚 $\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	Br $\cdot\delta$ (mT $\cdot\mu\text{m}$ )	DC磁化乱れ 相対値	表面粗さ(Ra) (nm)	出力 (dB)	エラーレート $\times 10^{-5}$
実施例-9	235.9	0.10	11.4	100	2.4	0.0	0.015
実施例-10	237.0	0.15	16.1	96	2.5	0.5	0.015
比較例-5	237.8	0.15	15.3	110	3.5	-1.8	1.800
比較例-6	235.0	0.10	11.8	115	2.5	-0.5	測定中に割れ発生

【0129】(実施例11) 実施例6においてバックコート層塗料の微粒子状カーボンブラック粉末を導電性酸化物粉末(平均粒径 $20\text{nm}$ のITO微粒子粉末)に替えたほかは、実施例6と同様にしてテープ試料を作成した。バックコート層側から下層の茶色の層が認められ、バックコート層の光透過率は高いことが確認された。評価結果を表4に示す。

【0130】(実施例12) 実施例5において磁性塗料の導電性酸化物粉末を除いて分散液を作成し、分散液にポリイソシアネートを加えるときに別分散した導電性酸化物粉末分散物を導電性酸化物粉末換算で同量加えたほかは、実施例5と同様にしてテープ試料を作成した。上記導電性酸化物粉末分散物は、導電性酸化物粉末、同量の塩化ビニル重合体(MR110製)及び溶剤(メチルエチルケトン:シクロヘキサノン=1:1)を用いて別分散したものである。評価結果を表3に示す。

【0131】(比較例7) 比較例2においてバックコート層塗料の微粒子状カーボンブラック粉末を導電性酸化物粉末(平均粒径 $20\text{nm}$ のITO微粒子粉末)に替えたほかは、比較例2と同様にしてテープ試料を作成した。バックコート層側から下層の茶色の層が認められ、バックコート層の光透過率は高いことが確認された。評価結果を表3に示す。

【0132】<テープの評価>

(1) 磁気特性

振動試料型磁力計(東英工業製)を使用し外部磁界 $796\text{kA/m}$ で配向方向に平行に測定した。

(2) 電磁変換特性

データ記録用8ミリデッキにMIGヘッド(ヘッドギャップ $0.2\mu\text{m}$ 、トラック幅 $17\mu\text{m}$ 、飽和磁束密度 $1.5\text{T}$ 、アジマス角 $20^\circ$ )と再生用MRヘッド(SALバイアス、MR素子はFe-Ni、トラック幅 $6\mu\text{m}$ 、ギャップ長 $0.2\mu\text{m}$ 、アジマス角 $20^\circ$ )を搭載した。MIGヘッドを用いて、テープとヘッドの相対速度を $10.2\text{m/秒}$ とし、 $1/2\text{Tb}$ ( $\lambda=0.5\mu\text{m}$ )の入出力特性から最適記録電流を決め、この電流で信号を記録し、MRヘッドで再生した。C/Nは、再生キャリアのピークから消磁ノイズまでとし、スペクトルアナライザーの分解能バンド幅は $100\text{kHz}$ とした。電磁変換特性とDC磁化乱れは、実施例1テープに対する特性で表わした。

(3) 中心面平均表面粗さ(Ra)

この測定は、WYKO社(USアリゾナ州)製の光干渉3次元粗さ計「HD-2000」を用いて、磁性層表面をMIRAU法で約 $184\mu\text{m} \times 242\mu\text{m}$ の面積から測定する。対物レンズ50倍、中間レンズ0.5倍で傾き補正及び円筒補正を加えた。本方式は、光干渉により測定する非接触表面粗さ計である。

## (4) 耐久性

DDSドライブを用いて所定の信号を記録した後、再生信号をモニターしつつ25℃、10%RHで1分長で2000パス走行させた。初期再生出力の3dB低下時点でストップした。2000パス走行したサンプルはヘッド周辺の汚れを観察し、汚れのみられないものを○、わずかに汚れのみられたものを△、汚れが目立ったものを×として評価した

## (5) DC磁化乱れ

MFMによる相対磁化乱れを以下の方法により求めた。テープをVSMにより796kA/mでDC磁化させたものを試料とした。米国デジタルインスツルメンツ社製NanoscopeIIIを用い、探針には、ナノセンサー社製CoCr探針MESPを用いた。データ検出方式には周波数変調方式(FM)を用い、Lift height 40nmで5×5μmの範囲を256×256画素のデータポイントで取り込んだ。走査速度は1Hzとした。得られたMFM像は、各点での相対磁気強度の強さが表示されている。これを表面粗さの解析に用いられるRaの算出法を用いて計算し、得られた値を相対値と比較して示した。値は低い方が磁化乱れが小さいことを示す。

## (6) 磁性層厚み

磁気記録媒体の長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約0.1μmの厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率5万倍で観察してその写真撮影を行った。写真のプリントサイズはA4版(総合倍率20万倍)とした。その後、磁性層及び非磁性層の各々の粉体組成成分のサイズ及び形状差に着目して界面を目視判断で黒く縁どり、かつ磁性層表面も同様に黒く縁どした後、画像解析装置(カルツァイス社製:KS4000)にて縁どした線の間隔を測定した。試料写真の長さが21cmの範囲にわたり、測定点を点取って測定した。その際の測定値の単純加算平均を倍率で除して磁性層の厚みとした。電磁変換特性とDC磁化乱れは、実施例1及び6に対する特性で表わした。

【0133】<フレキシブルディスクの評価>出力は、線記録密度144kbp i、トラック密度144tp iで測定した。線記録密度は、記録方向1インチ当りに記録する信号のビット数であり、トラック密度は、1インチ当たりのトラック数である。また、面記録密度は、前記線記録密度とトラック密度とを掛け合わせたものである。ディスクのエラーレートは、前記線記録密度の信号を(2、7)RLL変調方式をディスクに記録し測定した。その他にサンプルの磁気特性、表面粗さ及びDC磁化乱れをテープの評価と同条件で測定した。電磁変換特性とDC磁化乱れは実施例9に対する特性で表わした。

【0134】強磁性粉末として強磁性金属粉末を使用した磁気テープにおいて、例えば、同一条件下で磁性層に

導電性酸化物粉末を含む磁気テープ(実施例1)とカーボンブラックを含む磁気テープ(比較例2)を対比してみると、表面粗さ、出力低下、C/N及び耐久性のいずれも導電性酸化物粉末を含む磁気記録テープの方が優れていることが分かる。これより導電性酸化物粉末を含む磁気テープ(実施例1~5)は、カーボンブラックを含む磁気テープ(比較例2)よりも表面平滑性に優れ、低ノイズで出力の低下を抑え、かつ高いC/Nが得られることが分かった。また、導電性酸化物粉末を含む磁気テープは、2000パス回数をクリアでき、ヘッド汚れも少なく、かつ繰り返し耐久性にも優れていることが分かった。また、磁性層に導電性酸化物粉末又はカーボンブラックを含む磁気テープ(実施例1~5)の方が、導電性酸化物粉末及びカーボンブラックのいずれも含まない磁気テープ(比較例1)よりも耐久性が遥かに優れていることが分かった。

【0135】強磁性粉末として六方晶バリウムフェライトを使用した磁気テープについては、例えば、同一条件下で導電性酸化物粉末を含む磁気テープ(実施例7)とカーボンブラックを含む磁気テープ(比較例4)を対比すると、耐久性については、いずれも同等であるといえるが、表面粗さ、出力低下及びC/Nについては、導電性酸化物粉末を含む方が優れていることが分かる。これより導電性酸化物粉末を含む磁気テープ(実施例6~8)は、カーボンブラックを含む磁気テープ(比較例4)よりも表面平滑性に優れ、低ノイズで出力の低下を抑え、かつ高いC/Nが得られることが分かる。

【0136】磁気ディスク(フレキシブルディスク)についても、上記磁気記録テープと同様、導電性酸化物を含む方(実施例9、10)がカーボンブラックを含むもの(比較例5)よりも表面粗さ、出力及びエラーレートのいずれも優れていることが分かる。また、磁性層に導電性酸化物粉末又はカーボンブラックを含む磁気ディスク(実施例9、10)の方が、導電性酸化物粉末及びカーボンブラックのいずれも含まない磁気ディスク(比較例6)よりも耐久性が遥かに優れていることが分かる。

【0137】本発明の範囲内では、磁性層に混合する導電性酸化物粉末は、変動係数が小さいものほど効果が大いことが分かる。また、導電性酸化物粉末を磁性層に加えることにより、分散処理時間の短縮も可能であり、生産適性にも優れていることが確認できた。さらに導電性酸化物粉末を別分散させておくことについても効果的であることが分かった(実施例12)。また、バックコート層にカーボンブラックの代わりに導電性酸化物粉末を加えると、バックコート層における光透過性が高くなり、透明性が増していることが分かった(実施例11)。

## 【0138】

【発明の効果】本発明の磁気記録媒体であれば、磁性層の表面平滑化に優れ、低ノイズで出力の低下を抑えるこ

とができ、かつ高いC/Nの優れた電磁変換特性を有すると共に、走行耐久性のバランスのよい磁気記録媒体を提供することができる。また、強磁性粉末の分散性も良

好であるため、分散時間の短縮化を図ることができ、工業的及び経済的にも有利となる磁気記録媒体を提供することができる。