

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6714524号
(P6714524)

(45) 発行日 令和2年6月24日(2020.6.24)

(24) 登録日 令和2年6月9日(2020.6.9)

(51) Int.Cl.	F I
CO1G 49/00 (2006.01)	CO1G 49/00 E
HO1F 1/11 (2006.01)	HO1F 1/11
G11B 5/712 (2006.01)	G11B 5/712
G11B 5/714 (2006.01)	G11B 5/714
G11B 5/706 (2006.01)	G11B 5/706

請求項の数 8 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-19411 (P2017-19411)	(73) 特許権者	506334182 DOWAエレクトロニクス株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成29年2月6日(2017.2.6)	(74) 代理人	100129470 弁理士 小松 高
(62) 分割の表示	特願2016-49015 (P2016-49015) の分割	(72) 発明者	坂根 堅之 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内
原出願日	平成28年3月11日(2016.3.11)	(72) 発明者	川人 哲也 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内
(65) 公開番号	特開2017-122044 (P2017-122044A)	審査官	壺内 信吾
(43) 公開日	平成29年7月13日(2017.7.13)		
審査請求日	平成31年3月4日(2019.3.4)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-51498 (P2015-51498)		
(32) 優先日	平成27年3月13日(2015.3.13)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径が5nm以上30nm以下である - Fe₂O₃ または - Fe₂O₃ の Fe サイトの一部を他の金属元素で置換した鉄系酸化物磁性粒子粉 (ここで、前記 - Fe₂O₃ の Fe サイトの一部を他の金属元素で置換した鉄系酸化物は、
- A_xB_yC_zFe_{2-x-y-z}O₃ (ただし、AはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、0.01 ≤ x ≤ 0.2、0.01 ≤ y ≤ 0.2、0 < z < 1)、
- C_zFe_{2-z}O₃ (ただし、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、0 < z < 1)、
- A_xB_yFe_{2-x-y}O₃ (ただし、AはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素で、0.01 ≤ x ≤ 0.2、0.01 ≤ y ≤ 0.2)、
- A_xC_zFe_{2-x-z}O₃ (ただし、AはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、0.01 ≤ x ≤ 0.2、0 < z < 1)、および
- B_yC_zFe_{2-y-z}O₃ (ただし、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、0.01 ≤ y ≤ 0.2、0 < z < 1) から選ばれる1種である)の表面に、pHが7以上12以下の水溶液中で水酸化物の沈澱を生成する金属元素S (ただし、SはAlおよびYの1種または2種である)の水酸化物もしくは含水酸化物を被着した表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉。

【請求項2】

鉄系酸化物磁性粒子粉に含まれるFeと置換金属元素の総和をMとしたとき、S/Mのモル比が0.02以上0.10以下である、請求項1に記載の表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉。

【請求項3】

タップ密度が0.30 g/cm³以上1.60 g/cm³以下である請求項1または2に記載の表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を含有する塗布型磁気記録媒体用塗料。

10

【請求項5】

請求項1～3のいずれか1項に記載の表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を用いた磁気記録媒体。

【請求項6】

透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径が5 nm以上30 nm以下である - Fe₂O₃または - Fe₂O₃のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した鉄系酸化物磁性粒子粉（ここで、前記 - Fe₂O₃のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した鉄系酸化物は、

- A_xB_yC_zFe_{2-x-y-z}O₃（ただし、AはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、0.01 x 0.2、0.01 y 0.2、0 < z < 1）、
- C_zFe_{2-z}O₃（ただし、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、0 < z < 1）、
- A_xB_yFe_{2-x-y}O₃（ただし、AはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素で、0.01 x 0.2、0.01 y 0.2）、
- A_xC_zFe_{2-x-z}O₃（ただし、AはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、0.01 x 0.2、0 < z < 1）、および
- B_yC_zFe_{2-y-z}O₃（ただし、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、0.01 y 0.2、0 < z < 1）から選ばれる1種である）の表面に、pHが7以上12以下の水溶液中で水酸化物の沈澱を生成する金属元素S（ただし、SはAlおよびYの1種または2種である）の水酸化物もしくは含水酸化物を被着した表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の製造方法であって、

20

30

3価の鉄イオンと前記Feサイトを一部置換する金属のイオンを溶媒に溶解した溶液をアルカリ水溶液中で中和してオキシ水酸化鉄または置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄を含む前駆体を得る工程と、

前記の前駆体にシリコン酸化物を被覆する工程と、

前記のシリコン酸化物を被覆した前駆体を加熱してシリコン酸化物を被覆した置換金属元素を含む酸化鉄とする工程と、

前記の置換金属元素を含む酸化鉄を被覆しているシリコン酸化物を除去する工程と、前記のシリコン酸化物を除去した置換金属元素を含む酸化鉄を水溶液中に分散させた後、SとしてAlイオンおよびYイオンの1種または2種を添加し、置換金属元素を含む酸化鉄にAlおよびYの1種または2種の水酸化物もしくは含水酸化物を被着させる工程、を含む表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の製造方法。

40

【請求項7】

前記の溶媒が水である、請求項6に記載の表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の製造方法。

【請求項8】

表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉のタップ密度が0.30 g/cm³以上1.60 g/cm³以下である、請求項6または7に記載の表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、高密度磁気記録媒体、電波吸収体等に好適な表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉、特に、粒子の平均粒子径がナノメートルオーダーの粒子粉およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

- Fe_2O_3 は酸化鉄の中でも極めて稀な相であるが、室温において、ナノメートルオーダーのサイズの粒子が20kOe ($1.59 \times 10^6 A/m$)程度の巨大な保磁力(Hc)を示すため、- Fe_2O_3 を単相で合成する製造方法の検討が従来よりなされてきている(特許文献1)。また、- Fe_2O_3 を磁気記録媒体に用いた場合、現時点ではそれに対応する、高レベルの飽和磁束密度を有する磁気ヘッド用の材料が存在しないため、- Fe_2O_3 のFeサイトの一部をAl、Ga、In等の3価の金属で置換することにより、保磁力を調整することも行われており、保磁力と電波吸収特性の関係も調べられている(特許文献2)。

10

【0003】

一方、磁気記録の分野では、再生信号レベルと粒子性ノイズの比(C/N比:Carrier to Noise Ratio)の高い磁気記録媒体の開発が行われており、記録の高密度化のために、磁気記録層を構成する磁性粒子の微細化が求められている。しかし、一般に、磁性粒子の微細化はその耐環境安定性、熱安定性の劣化を招き易く、使用もしくは保存環境下における磁性粒子の磁気特性低下が懸念されるので、- Fe_2O_3 のFeサイトの一部を、耐熱性に優れた他の金属で置換することにより、一般式 $A_x B_y Fe_{2-x-y} O_3$ または $A_x B_y C_z Fe_{2-x-y-z} O_3$ (ここでAはCo、Ni、Mn、Zn等の2価の金属元素、BはTi等の4価の金属元素、CはIn、Ga、Al等の3価の金属元素)で表される、粒子サイズを低下させ、保磁力を可変とするとともに、耐環境安定性、熱安定性にも優れた各種の- Fe_2O_3 の一部置換体が開発されている(特許文献3)。

20

【0004】

- Fe_2O_3 は熱力学的な安定相ではないため、その製造には特殊な方法を必要とする。上述の特許文献1~3には、液相法で生成したオキシ水酸化鉄の微細結晶を前駆体として用い、その前駆体にゾル-ゲル法によりシリカを被覆した後に熱処理する- Fe_2O_3 の製造方法が開示されており、液相法としては反応媒体として有機溶媒を用いる逆ミセル法と、反応媒体として水溶液のみを用いる方法がそれぞれ開示されている。

30

【0005】

磁性粒子の充填構造によって構築される磁気記録媒体をはじめとする磁性材料では、一般に特定方向の磁場に対する磁気特性を特に顕著に向上させる目的で、磁性粒子の磁化容易軸が一方向に揃うように、製造過程において配向処理が施されることが多い。代表的な配向処理として磁場配向が挙げられる。これは、磁性粉体の粒子を樹脂等のバインダーとともに混練して、所定形状の充填構造を形成させ、バインダーがまだ流動性を有しているあいだにその充填構造に対して一方向の磁場を印加し、粒子の磁化容易軸を印加磁場の方向に揃える処理である。この配向処理を終えた後、バインダーを硬化させると、充填構造を構成する粒子は磁化容易軸が一定方向に揃った状態で固着される。特許文献4には、粒子表面に適量のSi酸化物を有することで液中や高分子基材中における粉末粒子の分散性が良好な磁性材料が開示されている。さらに特許文献5には、個数割合で90%以上の粒子がアスペクト比3以下の球状粒子が一方向に配向している磁性材料が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-174405号公報

【特許文献2】国際公開第2008/029861号

【特許文献3】国際公開第2008/149785号

【特許文献4】特開2008-063200号公報

50

【特許文献5】特開2008-063199号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述の特許文献1～5に開示された従来の製造方法により製造された γ - Fe_2O_3 もしくは Fe を一部置換したタイプの鉄系酸化物は、優れた磁気特性を有するものであるが、得られる鉄系酸化物の湿式製造プロセスにおける固液分離性が十分とは言えなかった。また、塗布型の高記録密度磁気記録媒体として使用する場合、分散性や配向性が十分ではなく、磁気テープとしての性能が十分発揮できないことがわかってきた。

【0008】

鉄系酸化物の固液分離性が不十分なのは、従来のプロセスで得られる鉄系酸化物の製造に用いられる媒体中での分散性が良好で凝集し難いため、通常工業的に用いられるろ過等の手段では捕集が困難なためである。したがって、高性能な塗布型記録媒体を作るためには、製造プロセスにおける固液分離性の良好な、言い換えると、製造プロセスにおける媒体中において適度な凝集性を有する磁性粉が求められている。

【0009】

一方、塗布型磁気記録媒体の分野では、記録するシステムに適した媒体という観点から、適度な保磁力(2000～4500Oe、159～358kA/m)を持つこと、さらにテープ特性として磁場配向方向(x方向と呼ぶ)の角形比(SQx)が大きいことが要求される。その角形比(SQx = B_r / B_s)は、磁場配向方向に磁場を印加した際のテープの飽和磁束密度 B_s に対するテープの残留磁束密度 B_r の比であり、配向性の指標として用いられる数値である。このSQxが高いと出力が向上するので、高性能な塗布型記録媒体を作るためには、SQxが高くなるような分散性、配向性の良い磁性粉が求められている。

【0010】

γ - Fe_2O_3 もしくは Fe を一部置換したタイプの鉄系酸化物の塗膜中での配向性が不十分なのは、塗膜形成に用いられる塗料中でのこれらの酸化物粒子の分散性が不十分なためであると考えられる。これらの鉄系酸化物は、その製造過程において、シラン誘導体の加水分解物であるシラノール誘導體で前駆体であるオキシ水酸化鉄を被覆した後、熱処理を施す必要がある。この熱処理により、シラノール誘導體が脱水したシリコン酸化物(シリカ)で被覆された鉄系酸化物磁性粒子粉が得られる。鉄系酸化物磁性粒子粉を塗料中に混練する場合には、このシリコン酸化物被覆を除去して用いる。その理由はシリコン酸化物が非磁性であるため、多く存在していると磁化が低くなってしまふからである。この除去工程によって大半のシリコン酸化物は取り除かれるが、磁性粒子粉表面には除去されずに残存するシリコン酸化物が少量ではあるが存在する。そのシリコン酸化物が残留していると、最終的に磁性粉を乾燥させる際に粒子同士をくっつけて凝集するように働き、塗料中での磁性粒子粉の分散性を悪化させ、テープの配向性も悪化させる原因になっていることがわかってきた。

【0011】

また湿式法により製造された鉄系酸化物磁性粒子粉は、製造プロセスにおいて不可避免的に混入する不純物として、極微量ではあるが水可溶性のアルカリ金属を含有する。アルカリ金属の含有形態は不明であるが、鉄系酸化物磁性粒子粉の内部に含まれる場合と、原料溶液起因のアルカリ金属が鉄系酸化物磁性粒子粉の表面に付着したものの両方の形態があると考えられる。水可溶性アルカリ金属は、塗膜内の脂肪酸と反応して脂肪酸金属塩を形成し、高温高湿で長期保管した場合摩擦係数を増加させる虞があるので、不可避免的な不純物としての水可溶性アルカリ金属の含有量が少ない鉄系酸化物磁性粒子粉が望まれる。

【0012】

すなわち、本発明において解決すべき技術課題とは、製造プロセスにおける固液分離性が良好で、塗布型磁気記録媒体を形成するための塗料中での分散性が良好で、配向性も良好で、かつ、水可溶性アルカリ金属の含有量の少ない表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉およ

10

20

30

40

50

び表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者等は、シリコン酸化物被覆を除去した鉄系酸化物磁性粒子粉末に、非磁性の金属水酸化物もしくは含水酸化物を被着させると、製造媒体中での凝集度が増加して固液分離性が向上し、得られる表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉のタップ密度が低減し、鉄系酸化物磁性粒子間の距離が増加することで粒子間に液体が浸透しやすくなり、塗料中での鉄系酸化物磁性粒子粉の分散性が改善されて配向性が改善されること、また水酸化物もしくは含水酸化物皮膜を形成する金属元素としてAlおよびYを用いることにより、その様な被着層を容易に形成できることを見出した。またその様に水酸化物を被着させた表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉が結果として水可溶性アルカリの含有量の少ないものであることを見出して、以下に述べる本発明を完成させた。

10

【0014】

上記の課題を解決するために、本発明においては、

透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径が5nm以上30nm以下である $-Fe_2O_3$ または $-Fe_2O_3$ のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した鉄系酸化物磁性粒子粉の表面に、pHが7以上12以下の水溶液中で水酸化物の沈澱を生成する金属元素Sの水酸化物もしくは含水酸化物を被着した表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉が提供される。

この表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉は、その中に含まれるFeと置換金属元素の総和をMとしたとき、S/Mのモル比が0.02以上0.10以下であることが好ましい。

20

また、この鉄系酸化物磁性粒子粉は $-A_xB_yC_zFe_{2-x-y-z}O_3$ (ただし、AはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、 $0 < x, y, z < 1$) であることが好ましい。

さらに、この鉄系酸化物磁性粒子粉は、タップ密度が 0.30 cm^3 以上 1.60 g/cm^3 以下であることが好ましい。

これらの表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉は、有機溶媒やその他の添加材と混練することにより、塗布型磁気記録媒体用塗料とすることができる。

また、これらの表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を含有する塗料を用いて、塗布型磁気記録媒体が得られる。

30

【0015】

また、本発明においては、

透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径が5nm以上30nm以下である $-Fe_2O_3$ または $-Fe_2O_3$ のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した鉄系酸化物磁性粒子粉の表面に、pHが7以上12以下の水溶液中で水酸化物の沈澱を生成する金属元素Sの水酸化物もしくは含水酸化物を被着した表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の製造方法であって、

3価の鉄イオンと前記Feサイトを一部置換する金属のイオンを溶媒、好ましくは水、に溶解した溶液をアルカリ水溶液中で中和してオキシ水酸化鉄または置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄を含む前駆体を得る工程と、

前記の前駆体にシリコン酸化物を被覆する工程と、

40

前記のシリコン酸化物を被覆した前駆体を加熱してシリコン酸化物を被覆した置換金属元素を含む酸化鉄とする工程と、

前記の置換金属元素を含む酸化鉄を被覆しているシリコン酸化物を除去する工程と、前記のシリコン酸化物を除去した置換金属元素を含む酸化鉄を水溶液中に分散させた後、SとしてAlイオンおよびYイオンの一種または二種を添加し、置換金属元素を含む酸化鉄にAlおよびYの一種または二種の水酸化物もしくは含水酸化物を被着させる工程、を含む表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の製造方法が提供される。

【0016】

本発明により製造される表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉としては、被着される鉄系酸化物磁性粒子粉が $-A_xB_yC_zFe_{2-x-y-z}O_3$ (ただし、AはCo、Ni、Mn、Znか

50

ら選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素で、 $0 < x$ 、 y 、 $z < 1$)であっても構わない。

また、本発明により製造される表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉のタップ密度が 0.30 g/cm^3 以上 1.60 g/cm^3 以下であっても構わない。

【発明の効果】

【0017】

以上、本発明の製造方法を用いることにより、製造プロセスにおける固液分離性が良好で、塗料中での分散性が良好で、かつ、水可溶性アルカリ金属の含有量の少ない、塗布型磁気記録媒体の高記録密度化に適した表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を得ることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0018】

[鉄系酸化物磁性粒子]

本発明の製造方法は、非磁性の水酸化物もしくは含水酸化物を被着した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した鉄系酸化物磁性粒子粉を製造するためのものであり、被着される鉄系酸化物磁性粒子粉は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ タイプの酸化物以外に、その製造上不可避免的な異相が混在する場合を含む。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のFeサイトの一部を他の金属元素で置換した一部置換体が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 構造を有するかどうかについては、X線回折法(XRD)、高速電子回折法(HEED)等を用いて確認することが可能である。

20

【0019】

本発明の製造方法において製造が可能な一部置換体については、以下が挙げられる。

一般式 $\text{C}_z\text{Fe}_{2-z}\text{O}_3$ (ここでCはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素)で表されるもの。

一般式 $\text{A}_x\text{B}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_3$ (ここでAはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素)で表されるもの。

一般式 $\text{A}_x\text{C}_z\text{Fe}_{2-x-z}\text{O}_3$ (ここでAはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素)で表されるもの。

30

一般式 $\text{B}_y\text{C}_z\text{Fe}_{2-y-z}\text{O}_3$ (ここでBはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素)で表されるもの。

一般式 $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{Fe}_{2-x-y-z}\text{O}_3$ (ここでAはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Alから選択される1種以上の3価の金属元素)で表されるもの。

【0020】

ここでC元素のみで置換したタイプは、磁性粒子の保磁力を任意に制御できることに加え、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同じ空間群を得易いという利点を有するが、熱的安定性にやや劣るので、AまたはB元素で同時に置換したものが好ましい。

40

AおよびBの2元素で置換したタイプは、熱的安定性に優れ、磁性粒子の常温における保磁力を高く維持できるが、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同じ空間群の単一相がやや得にくい。

A、BおよびCの三元素置換タイプは、上述の特性のバランスが最も良く取れたもので、耐熱性、単一相の得易さ、保磁力の制御性に優れるものである。以下、本明細書においては、主としてこの三元素置換体を一例として記述する。

【0021】

三元素置換体の置換量 x 、 y および z の好適な範囲は、以下の通りである。

x および y は、 $0 < x$ 、 $y < 1$ の任意の範囲を取ることが可能であるが、 x と y の値が大きく異なると、電荷バランスを取るために、磁性粒子に異相が混入しやすくなるため、

50

x 、 y が好ましい。磁気記録用途を考えると、三元素置換体の磁性粒子の保磁力を無置換の Fe_2O_3 のそれとはある程度変化させる必要があるので、 $0.01 < x, y < 0.2$ とすることが好ましい。 z も、 x 、 y と同様に $0 < z < 1$ の範囲であれば良いが、保磁力制御および単一相の得易さの観点から、 $0 < z < 0.5$ の範囲とすることが好ましい。

本発明の製造法により得られる三元素置換体の Fe サイトの一部を置換した磁性粒子は、 x 、 y および z を調整することにより常温で適した保磁力の値に制御することが可能である。

【0022】

[平均粒子径]

本発明の製造法により得られる磁性粒子は、各粒子が単磁区構造となる程度に微細であることが好ましい。その透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径が 30 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 20 nm 以下である。しかし、平均粒子径が小さくなり過ぎると、上述した磁気特性向上に寄与しない微細粒子の存在割合が増大し、磁性粒子粉単位重量当たりの磁気特性が劣化するので、 5 nm 以上であることが好ましく、さらに 8 nm 以上であることがより好ましい。

10

【0023】

[固液分離性]

この鉄系酸化物磁性粒子粉は、工業的に用いられる固液分離手段で回収可能であることが好ましい。具体的には、硬質ろ紙 4 A （保留粒子径： $1\text{ }\mu\text{ m}$ ）を用いて鉄系酸化物磁性粒子粉をろ別することが可能な程度の固液分離性を有することが好ましい。

20

【0024】

[水可溶性アルカリ金属]

この鉄系酸化物磁性粒子粉は、製造する際に後述する原料溶液をアルカリで中和するプロセス、シリコン酸化物被覆をアルカリで溶解、除去するプロセス、被着物質をアルカリで中和するプロセスを用いるため、上述の様に、不可避的不純物として、 Na や K 等の水可溶性のアルカリ金属を含有する。水可溶性アルカリ金属の含有量は少ない程好ましく、本発明においては、 pH が 7 以上 12 以下の水溶液中で水酸化物の沈澱を生成する金属元素 S の水酸化物もしくは含水酸化物を被着して表面改質した後の溶出試験で溶出するアルカリ金属の量を、鉄系酸化物磁性粒子粉の水可溶性アルカリ金属の質量基準の含有量とし、その値が質量基準で 5 ppm 以下であることが好ましい。なお、水可溶性アルカリ金属の含有量はゼロであることが好ましいが、それを実現するのは工業的には困難である。

30

なお、ここで含有するとは、アルカリ金属が鉄系酸化物磁性粒子粉の内部に存在する場合のみを指すのではなく、鉄系酸化物磁性粒子粉を乾燥する際に原料溶液起因のアルカリ金属がその表面に残存したものを含めた概念である。

【0025】

[タップ密度]

この鉄系酸化物磁性粒子粉は、 Al および Y の1種または2種を被着して表面改質した後のタップ密度が 0.30 g/cm^3 以上 1.60 g/cm^3 以下であることが好ましい。

タップ密度を 1.60 g/cm^3 以下とすることで、鉄系酸化物磁性粒子間の距離が増加し、その結果粒子間に液が浸透しやすくなることで、塗料中での粒子の分散性が向上し、テープ配向性を向上させることができる。

40

なお、タップ密度の下限については、表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉のハンドリング性を考慮し、 0.30 g/cm^3 以上とする事が好ましい。より好ましくは、 1.00 g/cm^3 である。

【0026】

[磁性粒子粉の製造方法]

本発明に係るタイプの鉄系酸化物系磁性粒子粉の製造には、逆ミセル法とゾル-ゲル法との組み合わせを始めとする公知のいかなる製造方法を用いても構わない。すなわち、公知の製造方法としては、出発物質である鉄塩または鉄塩と一部置換金属塩を溶解した有機溶媒をミセル化し、中和剤であるアルカリ性の水溶液と反応させる、いわゆる逆ミセル法

50

や、出発物質を水に溶解し、中和剤であるアルカリ性の水溶液と反応させる、有機溶媒を用いない方法があり、これらの製造方法において、反応系に界面活性剤を共存させる場合もあるが、いかなる製造方法を用いても構わない。

ただし、有機溶媒を用いる製造方法は製造コストが高くなるので、工業的な観点からは、出発物質を水に溶解し、反応系全体を水溶液とする製造方法が好ましい。

以下、本発明の製造方法の流れに沿って、本発明の詳細な内容を説明する。

【0027】

[出発物質、中和処理工程および前駆体]

本発明の製造方法においては、鉄系酸化物磁性粒子粉の出発物質として3価の鉄イオンと最終的にFeサイトを置換する金属元素の金属イオンを水または有機溶剤に溶解した酸性の溶液（以下、原料溶液と言う。）を用いる。これらの鉄イオンもしくは置換元素の金属イオンの供給源としては、入手の容易さおよび価格の面から、硝酸塩、硫酸塩、塩化物の様な水溶性の無機酸塩を用いることが好ましい。これらの金属塩を溶解すると、金属イオンが解離し、溶液は酸性を呈する。

10

【0028】

この金属イオンを含む酸性の原料溶液にアルカリ性の水溶液を添加し、pHが8以上9以下まで中和すると、オキシ水酸化鉄と置換元素の水酸化物の混合物、もしくは、Feサイトの一部を他の金属元素で置換されたオキシ水酸化鉄が得られる。本発明の製造方法においては、これらのオキシ水酸化鉄と置換元素の水酸化物の混合物を鉄系酸化物磁性粒子粉の前駆体として用いる。なお、本発明では特に規定するものではないが、前駆体としてはフェリハイドライト構造のオキシ水酸化物、特に2L構造のフェリハイドライトを含むものが好ましい。

20

【0029】

前記のアルカリ性水溶液による中和は一段階で行っても良いし、複数のステップに分割して行っても良い。また分割して添加する間にヒドロキシカルボン酸を添加する方法なども行って構わない。

【0030】

原料溶液中の全金属イオン濃度は、本発明では特に規定するものではないが、0.01 mol/L以上0.5 mol/L以下が好ましい。0.01 mol/L未満では1回の反応で得られる鉄系酸化物磁性粒子粉の量が少なく、経済的に好ましくない。全金属イオン濃度が0.5 mol/Lを超えると、急速な水酸化物の沈澱発生により、反応溶液がゲル化しやすくなるので好ましくない。

30

【0031】

本発明の製造方法においては、中和処理時の反応温度は特に規定するものではないが、0以上60以下とすることが好ましい。反応温度が0未満では反応時間が長くなるので好ましくない。60を超えると最終的に異相（相）が生成し易くなるので好ましくない。より好ましくは、10以上40以下である。

【0032】

なお、本明細書に記載のpHの値は、JIS Z 8802に基づき、ガラス電極を用いて測定した。pH標準液は、測定するpH領域に応じた適切な緩衝液を用いて校正したpH計により測定した値をいう。また、本明細書に記載のpHは、温度補償電極により補償されたpH計の示す測定値を、反応温度条件下で直接読み取った値である。

40

【0033】

[シリコン酸化物による被覆工程]

本発明の製造方法においては、前記の工程で生成した前駆体のオキシ水酸化鉄または置換元素を含むオキシ水酸化鉄は、そのままの状態でも熱処理を施してもタイプの鉄系酸化物に相変化しにくいので、熱処理に先立って置換元素を含むオキシ水酸化鉄結晶にシリコン酸化物被覆を施す。シリコン酸化物の被覆法としては、ゾル-ゲル法を適用することが好ましい。なおここでシリコン酸化物とは、化学量論組成のものだけではなく、後述するシラノール誘導体等の非量論組成のものも含む。

50

【0034】

ゾル-ゲル法の場合、前記の前駆体が分散した溶液に、加水分解基を持つシリコン化合物、例えばテトラエトキシシラン(TEOS)、テトラメトキシシラン(TMOS)や、各種のシランカップリング剤等のシラン化合物を添加して攪拌下で加水分解反応を生起させ、生成したシラノール誘導体によりオキシ水酸化鉄結晶表面を被覆する。また、酸触媒、アルカリ触媒を添加しても構わない。処理時間を考慮すると添加することが好ましい。代表的な例として酸触媒では塩酸、アルカリ触媒ではアンモニアとなる。酸触媒を使用する場合は、置換元素を含むオキシ水酸化鉄粒子が溶解しない量の添加に留める必要がある。その他、無機のシリコン化合物、珪酸ソーダ(水ガラス)を使用することも可能である。この場合、前駆体を一度水洗し、固液分離を経て、水中に再度分散させた後にシラン化合物を添加しても構わない。

10

【0035】

なお、シリコン酸化物の被覆についての具体的手法は、公知プロセスにおけるゾル-ゲル法と同様とすることができる。例えば、ゾル-ゲル法によるシリコン酸化物被覆の反応温度としては20以上60以下、反応時間としては1時間以上20時間以下程度である。シリコン酸化物による被覆処理された後、固液分離、乾燥処理を行い、加熱工程前試料となる。ここで、固液分離時には、凝集剤を添加し固液分離しても構わない。

【0036】

[加熱工程]

本発明の製造方法においては、前記のシリコン酸化物被覆した前駆体のオキシ水酸化鉄または置換元素を含むオキシ水酸化鉄を加熱処理してαタイプの鉄系酸化物を得る。加熱処理前に、洗浄、乾燥の工程を設けても良い。加熱処理は酸化雰囲気中で行われるが、酸化雰囲気としては大気雰囲気中で行われる。加熱は概ね700以上1300以下の範囲で行うことができるが、加熱温度が高いと熱力学安定相である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ からすると不純物である)が生成し易くなるので、好ましくは900以上1200以下、より好ましくは950以上1150以下で加熱処理を行う。熱処理時間は0.5時間以上10時間以下程度の範囲で調整可能であるが、2時間以上5時間以下の範囲で良好な結果が得られやすい。なお、粒子を覆うシリコン含有物質の存在がαタイプの鉄系酸化物への相変化ではなくβタイプの鉄系酸化物への相変化を引き起こす上で有利に作用するものと考えられる。またシリコン酸化物被覆は、オキシ水酸化鉄または置換元素を含むオキシ水酸化鉄結晶同士の加熱処理時の焼結を防止する作用を有する。

20

30

【0037】

以上の工程により、原料溶液が金属イオンとして3価の鉄イオンのみを含む場合には $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶が、3価の鉄イオンと鉄サイトを置換するための金属元素を含む場合には一部置換型の $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶がシリコン酸化物を被覆した状態で得られる。加熱処理後に得られる粉末には、αタイプの鉄系酸化物結晶以外に、不純物としてβタイプの鉄系酸化物、γタイプの鉄系酸化物、 Fe_3O_4 結晶が存在する場合もあるが、それらを含めて鉄系酸化物磁性粒子粉と呼ぶ。

【0038】

[シリコン酸化物被覆除去工程]

塗布型磁気記録媒体用途においては、テープに塗布された磁性粒子に磁場配向処理を行う必要があること、また、シリコン酸化物を被覆した状態では、非磁性成分であるシリコン酸化物が多く含まれてしまいテープ単位面積当たりの磁化量が落ちてしまうため(テープからの信号が弱くなってしまう。)、被覆しているシリコン酸化物を後述の工程により除去した状態にする。具体的な方法としては、シリコン酸化物は、アルカリ性の水溶液に可溶なので、加熱処理後の粉末をNaOHやKOHなどの強アルカリを溶解させた水溶液中に浸漬し、攪拌することにより溶解・除去できる。溶解速度を上げる場合は、アルカリ水溶液を加温するとよい。代表的には、NaOHなどのアルカリをシリコン酸化物に対して3倍モル以上添加し、水溶液温度が60以上70以下の状態で、粉末を攪拌すると、シリコン酸化物を良好に溶解することができる。シリコン酸化物被覆除去の程度は、目

40

50

的に応じて適宜調整する。

【0039】

除去後は、次工程における良好な分散性を確保するため、濾液の電気伝導率が 50 mS/m になるまで不要イオンを水洗する必要がある。

なお、本発明の製造方法におけるシリコン酸化物被覆除去工程においては、シリコン酸化物被覆を完全に除去しようとするコストが増大するので、次工程における Al、Y の被着によりシリコン酸化物被覆が隠蔽される程度に残存していても構わない。

【0040】

[分散工程および被着工程]

前記のシリコン酸化物被覆を除去したタイプの鉄系酸化物磁性粒子粉は、そのままでは塗布型磁気記録媒体作を形成するための塗料中での分散性が不十分なので、金属 S の非磁性の水酸化物もしくは含水酸化物を被着させることにより、その表面を改質する。非磁性の水酸化物もしくは含水酸化物を被着させる目的の一つは、タイプの鉄系酸化物磁性粒子粉が乾燥する際に凝集するのを抑制することである。もう一つの目的は、シリコン酸化物被覆除去処理後もタイプの鉄系酸化物磁性粒子粉の表面に一部残存するシリコン酸化物被覆を隠蔽して、鉄系酸化物磁性粒子粉の塗料中での分散性を向上することである。

これらの物質の被着方法については、乾式法で行うことも可能であるが、本発明においては、生産性に優れた湿式法を採用する。

【0041】

本発明の製造方法においては、前記のシリコン酸化物被覆を除去したタイプの鉄系酸化物磁性粒子粉を水溶液中に分散させ、強撹拌する。ここで強撹拌とは、例えば 5 L ビーカーで行う場合はタービン羽根などを用いて回転数 300 rpm 以上撹拌させた状態を指す。強撹拌する理由は、タイプの鉄系酸化物磁性粒子粉を、よく分散させた状態で被着処理を行うためである。また、タイプの鉄系酸化物磁性粒子粉を分散させる水溶液の pH は、当該磁性粒子粉の分散性が最も良好になる pH 9 以上 12 以下に調整することが好ましい。

【0042】

引き続き、タイプの鉄系酸化物磁性粒子粉を強撹拌下で分散している水溶液中に、pH が 7 以上 12 以下の領域で水酸化物沈澱を形成する金属 S のイオンを添加し、タイプの鉄系酸化物磁性粒子粉を種結晶としてその表面に水酸化物を被着させる。ここで、pH が 7 以上 12 以下の pH 領域で水酸化物沈澱を形成する金属イオンとは、この pH 領域のみで水酸化物沈澱を形成するという意味ではなく、より広い pH の範囲で水酸化物沈澱を形成するものであっても構わない。また水酸化物とは、一部脱水した含水酸化物を含む概念である。金属 S のイオンを添加したことによって、pH が 7 未満になってしまった場合は、アルカリをその後添加して pH を調整しても構わない。金属 S としては、この pH 領域で形成される水酸化物沈澱が非磁性であるものであれば良いが、入手の容易さおよび価格の面から、Al および Y の 1 種または 2 種であることが好ましい。

【0043】

Al および Y の 1 種または 2 種の被着量は、これらの被着量を S、鉄系酸化物磁性粒子粉に含まれる Fe と置換金属元素の総和を M とした時、S/M のモル比が 0.02 以上 0.10 以下であることが好ましい。S/M のモル比が 0.02 未満であると、鉄系酸化物磁性粒子粉の表面の一部しか被覆できないので好ましくない。S/M のモル比が 0.10 を超えると、非磁性成分の体積比率が高くなり過ぎるため好ましくない。

【0044】

本発明では特に規定しないが、表面を改質した鉄系酸化物磁性粒子粉は、公知の固液分離手段により分離し、水洗した後、乾燥する。固液分離と洗浄、乾燥については、例えばフィルタープレスを用いて固液分離、洗浄を行った後に棚式乾燥機などで乾燥しても良く、また限外ろ過膜などで洗浄して表面を改質した鉄系酸化物磁性粒子粉を含むスラリーの導電率を下げた後にスプレードライヤーに代表される乾燥設備を用いて乾燥しても良い。また、乾燥により水酸化物が一部脱水して、含水酸化物に変化しても構わない。

【 0 0 4 5 】

このようにして得られた表面を改質した鉄系酸化物磁性粒子粉は、金属Sの水酸化物が被着される前に、いくらかのシリコン酸化物が表面に残留していたとしても、その上から金属Sの水酸化物もしくは含水酸化物が被着されているため、乾燥してもシリコン酸化物による凝集が防止され、タップ密度の低い分散性の良好な磁性粒子粉となる。

【 0 0 4 6 】

[透過電子顕微鏡 (T E M) 観察]

本発明の製造法により得られた表面を改質した鉄系酸化物磁性粒子粉の T E M 観察は、以下の条件で行った。

T E M 観察には日本電子株式会社製 J E M - 1 0 1 1 を使用した。粒子観察については、 $\times 100,000$ 倍で撮影した後、現像時に3倍引き伸ばした T E M 写真を用いた。(シリコン酸化物被覆は除去後のものを使用)

平均粒子径の評価にはデジタイズを使用し、一つの粒子の最も距離の離れた2点間の距離を計測した。個数については300個以上を測定した。

【 0 0 4 7 】

[組成分析]

アジレントテクノロジー製 I C P - 7 2 0 E S により組成分析を行った。測定波長 (n m) については F e ; 2 5 9 . 9 4 0 n m 、 G a ; 2 9 4 . 3 6 3 n m 、 C o ; 2 3 0 . 7 8 6 n m 、 T i ; 3 3 6 . 1 2 2 n m 、 A l ; 3 9 6 . 1 5 2 n m 、 Y ; 3 6 1 . 1 0 4 n m にて行った。

【 0 0 4 8 】

[水可溶性成分の評価方法]

5 0 m L の遠沈管に超純水を 5 0 m L 分取し、その中に試料として表面を改質した鉄系酸化物磁性粒子粉を 5 g 入れて液温 2 5 の条件で 1 0 分間振とうした後、2 0 分間遠心分離を行い、上澄みと沈殿物を分離した。得られた上澄みを分取後、日立ハイテクサイエンス社製 Z A 3 3 0 0 を用い、原子吸光分析法により N a 、 K を始めとする水可溶性成分の濃度を測定して溶出量を算出し、その溶出量の値を試料の質量で除することにより、鉄系酸化物磁性粒子粉に含有される水可溶性成分の質量基準の含有量を算出した。

【 0 0 4 9 】

[タップ密度の測定]

タップ密度の測定は、特開 2 0 0 7 - 2 6 3 8 6 0 号公報の実施例 1 に記載の方法を用いて行った。

【 0 0 5 0 】

[磁気ヒステリシス曲線 (バルク B - H 曲線) の測定]

表面を改質した鉄系酸化物磁性粒子粉を 6 m m のプラスチック製容器に詰め、東英工業株式会社製の V S M 装置 (V S M - P 7 - 1 5) を使用して、外部磁場 7 9 5 . 8 k A / m (1 0 k O e) で、保磁力 H c (O e 、 k A / m) 、飽和磁化 s (A m ² / k g) 、角形 S Q を測定した。

【 0 0 5 1 】

[磁性塗料の調製]

試料粉末 (表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉) 0 . 3 1 g を秤量し、これをステンレスポット (内径 4 5 m m 、深さ 1 3 m m) に入れる。フタを開けた状態で 1 0 分間放置する。次にビヒクル [アセチルアセトン 0 . 2 5 g と、ステアリン酸 n - ブチル 0 . 2 5 g 、シクロヘキサン 9 7 . 9 m L との混合溶媒へ、ウレタン樹脂 (東洋紡社製 U R - 8 2 0 0) 3 4 . 9 g と、塩化ビニル樹脂 (日本ゼオン社製 M R - 5 5 5) 1 5 . 8 g とを溶解したもの] をマイクロピペットで 1 . 1 1 m L 採取し、これを前記のポットに添加する。その後直ちにスチールボール (2 m m 径) 3 0 g 、ナイロンボール (8 m m 径) 1 0 個をポットに加え、蓋を閉じ 1 0 分間静置する。その後、このポットを遠心式ボールミル (F R I T S C H P - 6) にセットし、ゆっくりと回転数を上げ、6 0 0 r p m に合わせ、1 0 分間、もしくは 6 0 分間分散処理を行う。遠心式ボールミルが停止した後、ポットを取り出し

10

20

30

40

50

、マイクロピペットを使用し、あらかじめ、MEKとトルエンを1：1で混合しておいた調整液を0.70 mL添加する。再度遠心式ボールミルにこのポットをセットし、600 rpmで5分間分散処理することにより、塗料を調製する。

【0052】

[磁気シートの作成]

前記の分散を終了した後、ポットの蓋を開け、ナイロンボールを取り除き、調製された塗料をスチールボールごとアプリケーション（隙間250 μm）に入れ、支持フィルム（東レ株式会社製ポリエチレンフィルム：商品名ルミラー）に対して塗布を行う。塗布後素早く、磁束密度0.55 Tの配向器のコイルの中心に置き、磁場配向させ、そのまま放置し乾燥させる。

10

【0053】

[磁気ヒステリシス曲線（シートB-H曲線）の測定]

フィルムの磁場配向方向がわかるようにプラスチック板を貼り付けて、ポンチなどで打ち抜いた10 mm角の測定ピースを、配向方向と印加磁場方向を合わせてセットし、東工工業株式会社製のVSM装置（VSM-P7-15）を使用して、外部磁場795.8 kA/m（10 kOe）で、飽和磁束密度 B_s （Gauss）、残留磁束密度 B_r （Gauss）を測定し、磁場配向方向の SQ_x （ $=B_r/B_s$ ）を求めた。

なお、本発明の製造方法においては、 SQ_x が0.01以上増加した場合に被着の効果があつたと判断した。

20

【実施例】

【0054】

[実施例1]

Fe、Ga、CoおよびTiの出発物質として硝酸第二鉄（III）9水和物3296.53 g、Ga濃度10.70 mass%の硝酸Ga（III）水溶液854.72 g、硝酸コバルト（II）6水和物74.27 gおよびTi濃度15.2 mass%の硫酸チタン（IV）n水和物77.96 gをそれぞれ用い、純水20.31 kgを加えて混合水溶液を調製した後、液温30 で機械攪拌しながら、この原料溶液に22.35 mass%のアンモニア溶液を2.78 kg添加して中和した後0.5時間攪拌を続けて前駆体が分散したスラリーを得た（手順1）。

【0055】

30

手順1で得られたスラリーを機械攪拌しながら97.1 mass%のテトラエトキシシラン5.65 kgを35分間かけて滴下させ、大気中、30 で20時間攪拌を続けて、加水分解により生成したシラノール誘導体により被覆された前駆体を含むスラリーを得た。そのスラリーを洗浄・固液分離し、シラノール誘導体により被覆された前駆体をケーキとして回収した（手順2）。

【0056】

手順2で得られたケーキを乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で1068 、4時間の熱処理を施し、シリコン酸化物で被覆された鉄系酸化物磁性粒子粉とした後、20 mass% NaOH水溶液中で約60 、24時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物を除去し、限外ろ過膜を用いて電気伝導率5 mS/m以下になるまで洗浄して、Feサイトの一部をGa、CoおよびTiで置換したタイプの鉄系酸化物磁性粒子粉を含むスラリーを得た（手順3）。

40

【0057】

手順3で得られた鉄系酸化物磁性粒子粉を1.37 mass%含むスラリー2802 gを液温40 で回転数391 rpmで機械攪拌しながらNaOH水溶液を添加してpH 11.7に調整した後、1.72 mass%の硫酸アルミニウム水溶液を添加した後、pH 8.5になるまでNaOH水溶液を滴下し、10分間攪拌を続けて鉄系酸化物磁性粒子粉にAlの水酸化物を被着させた。引き続き、スラリーを電気伝導率1 mS/m以下まで洗浄し、硬質ろ紙4Aでろ過した後に乾燥し、表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を得た（手順4）。

50

【 0 0 5 8 】

手順4で得られた表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を、組成の化学分析、TEM観察、および磁気特性の測定等に供するとともに、上掲の「磁気シートの作成」に従い磁気テープを作成し、上掲の「磁気ヒステリシス曲線（シートB-H曲線）の測定」に従いテープの磁気特性を測定した。なお、テープ作成時の分散時間は10分で、配向磁場5.5 kOe（438 kA/m）で磁場中乾燥した。

得られた表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の物性値、バルクの磁気特性、およびテープの磁気特性を表1に示す。

【 0 0 5 9 】

本実施例により得られたA1を被着した表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉のTEM平均粒子径は、後述する比較例1のA1を被着していない鉄系酸化物磁性粒子粉のそれと同一であるが、タップ密度はA1の被着により減少することが判る。これは、鉄系酸化物磁性粒子粉表面に極僅かに残存したシリコン酸化物が隠蔽され、鉄系酸化物磁性粒子粉が凝集し難くなったためと推定される。その結果として、表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を塗料化してテープを作成するとSQxが向上したものと考えられる。

10

【 0 0 6 0 】

[実施例 2]

被着する元素を含む水溶液として2.13 mass%の硫酸イットリウム水溶液を用いた以外は実施例1と同じ手順で、Yを被着した表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を得た。

得られた表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の物性値、バルクの磁気特性、およびテープの磁気特性を表1に示す。

20

本実施例においても実施例1と同様、Yの被着によりタップ密度が減少し、SQxが増加した。

【 0 0 6 1 】

[比較例 1]

実施例1の手順3までと同じ手順で、その後スラリーを硬質ろ紙4A（保留粒子径：1 μm）を用いてろ過処理を行ったところ、固形分である鉄系酸化物磁性粒子がろ紙を通してしまい、ろ過による固液分離を行うことができなかった。また、ろ紙をオムニポアメンブレンフィルター（型番：JGWP09025、孔径：0.2 μm）を用いた場合も、同様の結果で固液分離を行う事ができなかった。そこで、このスラリーを乾燥機にかけて水分を全て蒸発させることで固液分離ならびに乾燥を行い、鉄系酸化物磁性粒子粉を得た。比較例1について得られた鉄系酸化物磁性粒子粉の物性値、バルクの磁気特性、およびテープの磁気特性を表1に示す。比較例では乾燥時に粒子表面に残留したシリコン酸化物が粒子を凝集させるように働いたことにより、タップ密度が大きく、SQxは低い結果であった。

30

【 0 0 6 2 】

[実施例 3]

反応槽にて、純水23.64 gに、純度99.7%硝酸第二鉄(III)9水和物4659.28 g、Ga濃度12.9%の硝酸Ga(III)溶液1421.39 g、純度97%硝酸コバルト(II)6水和物157.83 g、Ti濃度15.1%の硫酸チタン(IV)119.13 gを大気雰囲気中、40 °Cの条件下で、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら溶解した。この仕込み溶液中の金属イオンのモル比は、Fe : Ga : Co : Ti = 1.530 : 0.350 : 0.070 : 0.050である。なお、試薬名の後の括弧内の数字は、金属元素の価数を表している。

40

大気雰囲気中、40 °Cで、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら、23.31%のアンモニア溶液2698.88 gを一挙添加し、2時間攪拌した。

次にクエン酸濃度20 mass%のクエン酸溶液2887.51 gを、40 °Cの条件下で、1時間かけて連続添加した後、23.31%のアンモニア溶液を1470.86 g一挙添加し、温度40 °Cの条件下、1時間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体の置換元素を含むオキシ水酸化鉄の結晶を生成した。（手順1）

50

【 0 0 6 3 】

その後、大気雰囲気中、40℃で、攪拌しながら、手順1で得られた前駆体スラリーにテトラエトキシシランを Fe_2O_3 に対して約700重量%添加、当該スラリー液にテトラエトキシシラン8553.94gを35分で添加する。約1日そのまま攪拌し続け、加水分解により生成したシラノール誘導体で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した(手順2)。

【 0 0 6 4 】

手順2で得られたケーキを乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の炉内で1040℃から1050℃、4時間の熱処理を施し、シリコン酸化物で被覆された鉄系酸化物磁性粒子粉とした後、20mass%NaOH水溶液中で約60℃、24時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物を除去し、限外ろ過膜を用いて電気伝導率5mS/m以下になるまで洗浄して、Feサイトの一部をGa、CoおよびTiで置換したタイプの鉄系酸化物磁性粒子粉を含むスラリーを得た(手順3)。

【 0 0 6 5 】

手順3で得られた鉄系酸化物磁性粒子粉を1.50mass%含むスラリー4000gを液温40℃で回転数391rpmで機械攪拌しながらNaOH水溶液を添加してpH11.9に調整した後、1.77mass%の硫酸アルミニウム水溶液19.07gと1.98mass%の硫酸イットリウム水溶液55.14gを混合した溶液を添加した後、pH8.5になるまでNaOH水溶液を滴下し、10分間攪拌を続けて鉄系酸化物磁性粒子粉にAl+Yの水酸化物を被着させた。引き続き、スラリーを電気伝導率1mS/m以下まで洗浄し、硬質ろ紙4Aでろ過した後乾燥し、表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を得た(手順4)。

【 0 0 6 6 】

手順4で得られた表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を、組成の化学分析、TEM観察、および磁気特性の測定等に供するとともに、テープ作成時の分散時間を60分、配向磁場5.5kOe(438kA/m)で磁場中乾燥した以外は上掲の「磁性塗料の調製」に従い磁性塗料を調製し、上掲の「磁気シートの作成」に従い磁気テープを作成し、上掲の「磁気ヒステリシス曲線(シートB-H曲線)の測定」に従いテープの磁気特性を測定した。本実施例により得られたAl+Yを被着した表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉のTEM平均粒子径は、後述する比較例2のAl+Yを被着していない鉄系酸化物磁性粒子粉のそれと同一であるが、タップ密度はAl+Y被着でも減少することが判る。これは、鉄系酸化物磁性粒子粉表面に極僅かに残存したシリコン酸化物が隠蔽され、鉄系酸化物磁性粒子粉が凝集し難くなったためと推定される。その結果として、表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を塗料化してテープを作成すると、比較例2と比べてSQxが向上したものと考えられる。

【 0 0 6 7 】

[比較例 2]

限外ろ過膜を用いて電気伝導率1mS/m以下になるまで洗浄した以外は、実施例3に記載の手順3までと同じ方法により、Feサイトの一部をGa、CoおよびTiで置換したタイプの鉄系酸化物磁性粒子粉を含むスラリーを得た。その後このスラリーを硬質ろ紙4A(保留粒子径:1μm)を用いてろ過処理を行ったところ、固形分である鉄系酸化物磁性粒子がろ紙を通過してしまい、ろ過による固液分離を行うことができなかった。また、ろ紙をオムニポアメンブレンフィルター(型番:JGWP09025、孔径:0.2μm)を用いた場合も、同様の結果で固液分離を行う事ができなかった。そこで、このスラリーを乾燥機にかけて水分を全て蒸発させることで固液分離ならびに乾燥を行って、鉄系酸化物磁性粒子粉を得た。比較例2について得られた鉄系酸化物磁性粒子粉の物性値、バルクの磁気特性、およびテープの磁気特性を表に併せて示す。比較例では乾燥時に粒子表面に残留したシリコン酸化物が粒子を凝集させるように働いたことにより、タップ密度が大きく、SQxは低い結果であった。

【 0 0 6 8 】

[ろ過性について]

10

20

30

40

50

上述の様に、水酸化物を被着させていない比較例の鉄系酸化物磁性粒子粉を含むスラリーは、硬質ろ紙4A（保留粒子径：1 μ m）ならびにオムニポアメンブレンフィルター（型番：JGW P09025、孔径：0.2 μ m）を用いた場合のいずれも、固形分である鉄系酸化物磁性粒子がろ紙を通過してしまい、ろ過による固液分離を行うことができなかつた。そこで、このスラリーを乾燥機にかけて水分を全て蒸発させることで固液分離ならびに乾燥を行った。

一方、実施例の場合、A1およびYの1種または2種を被着させた鉄系酸化物磁性粒子粉を含むスラリーについては、硬質ろ紙4A（保留粒子径：1 μ m）により鉄系酸化物磁性粒子粉を回収することができた。

本発明に関わる水酸化物を被着させた鉄系酸化物磁性粒子粉を含むスラリーは、粒子表面に水酸化物を被着させる事で水媒体中での粒子の凝集性が増し、ろ過による固液分離が可能になったものと考えられる。

このように、鉄系酸化物磁性粒子粉に水酸化物を被着させると、ろ過による固液分離が可能となり、固液分離ならびに乾燥に必要なエネルギーを節約できるため、工業生産において好適である。

【0069】

[塗料中での分散性について]

前記の通り粒子表面に水酸化物を被着させる事で水媒体中での粒子の凝集性が増したと考えられるが、本発明で得られた表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉を塗料化して得られた磁気テープは優れた磁気特性を示していた。これは、塗料化時に使用される有機溶剤の媒体中においては、粒子が凝集する問題が生じず、逆に塗料中での分散性が改善されたためと考えられる。

【0070】

[水溶性アルカリ金属について]

また、前記のようにろ過による固液分離が可能となる事で、水酸化物を被着させた鉄系酸化物磁性粒子粉を含むスラリーの液中に微量含まれているアルカリ金属などの不純物を除去することも可能となる。

比較例においては、得られた鉄系酸化物磁性粒子粉から溶出する水溶性Na量は、表1に示す通り92ppmならびに10ppmと高い結果であった。特に、比較例2については、限外ろ過膜を用いて電気伝導率1mS/m以下になるまで洗浄した後にスラリーを乾燥させて鉄系酸化物磁性粒子粉を得ており、実施例と同じ1mS/m以下まで電気伝導度を低減させているが、実施例よりも鉄系酸化物磁性粒子粉の水溶性Na量が高い結果となった。

これは、比較例においては、ろ過による固液分離を行う事ができなかつたので、鉄系酸化物磁性粒子粉を含むスラリーを乾燥機にかける事で固液分離ならびに乾燥を行ったため、液中に微量含まれているNaが除去されず、濃縮され、粒子表面に残存してしたためと考えられる。

また、前記の通り比較例における水溶性Na量が高い原因としては、手順3で実施した限外濾過による洗浄では、鉄系酸化物磁性粒子粉の粒子の表面に付着したNa成分が除去されずに粒子表面に残存してしまっていることも一因と考えられる。

それに対し、実施例1～3において、得られた表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の水溶性Na量は、表に示す通り3ppm以下と低い結果であった。これは、ろ過による固液分離を行う事で液中に微量含まれる不純物を除去することが可能となったこと、並びに、鉄系酸化物磁性粒子粉の表面に金属Sの水酸化物を被着する事で粒子表面のNa成分量が少ない状態になり、さらに、上記被着物によりNa成分が残存しにくい表面に改質された結果として、限外濾過による洗浄で表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉の表面のNa成分が効果的に除去されるようになったこと等が考えられ、結果として水溶性Na量の溶出量が低減したものと考えられる。

溶出Na量が少ないため、本発明の表面改質鉄系酸化物磁性粒子粉は、塗布型磁気記録媒体の表面上で生成してしまう脂肪酸Na析出物の発生量を低減することができるため、

10

20

30

40

50

塗布型磁気記録媒体用途に好適である。

なお本発明の実施例の製造プロセスにおいては、水酸化アルカリとして水酸化Naを用いたが、水酸化Kや水酸化Ca等の他の水酸化アルカリを用いても結果は同じである。

【0071】

【表1】

	被着工程	限外濾過	固液分離	粉体物性			
	被着元素 S	電気伝導率 (mS/m)		TEM 平均粒径 (nm)	BET 比表面積 (m ² /g)	TAP 密度 (g/cm ³)	水溶性 Na (ppm)
実施例1	Al	1	硬質ろ紙4Aでろ過	16.4	71	1.51	3
実施例2	Y	1	硬質ろ紙4Aでろ過	16.4	66	1.30	2
比較例1	なし	5	スラリー乾燥	16.4	73	1.84	92
実施例3	Al+Y	1	硬質ろ紙4Aでろ過	17.2	66	1.44	<1
比較例2	なし	1	スラリー乾燥	17.2	73	1.77	10

10

	組成比				S被着量	バルク磁気特性(VSM 10kOe)				テープ特性
	Fe	Ga	Co	Ti	(S/M)	H _c (Oe)	H _c (kA/m)	σ _s (Am ² /kg)	SQ	SQ _x
実施例1	1.64	0.241	0.051	0.064	0.030	3352	267	14.9	0.53	0.67
実施例2	1.65	0.241	0.050	0.064	0.032	3384	269	14.4	0.53	0.66
比較例1	1.64	0.242	0.051	0.064	-	3376	269	15.2	0.53	0.65
実施例3	1.56	0.343	0.043	0.053	0.034	2661	212	15.2	0.52	0.62
比較例2	1.56	0.333	0.048	0.057	-	2718	216	15.8	0.53	0.60

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 1 1 B 5/84 (2006.01) G 1 1 B 5/84 Z

(56)参考文献 国際公開第2007/114455(WO,A1)
特開2008-063200(JP,A)
国際公開第2014/148502(WO,A1)
国際公開第2012/101752(WO,A1)
特開2014-216034(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C01G49/00-49/08
H01F1/00-1/117
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)