磁性塗料とその応用

析 原 重 三*

1. はじめに

つい数ヵ月前のことである。日本でも有数の塗料メーカーの企画・開発グループの方々が、われわれの工場にみえられた。お話を伺ってみると、「聞くところによれば磁気テープに用いられる磁性塗料はかなりの数量に上る由である。ついては、これから磁性塗料を開発してみたいが、一般塗料と違って磁性という性質が入って来るとどうも分らないことばかりなので、ごく基本的なところから話して貰えないか。」とのことであった。これに対して著者は、「磁性塗料は、磁気テープ、ディスク、カード等の磁気媒体の製造、およびその使い方すなわち磁気記録再生系の構造にきわめて密接に結びついており、磁性塗料だけを単独に切り離して考えるのは非常にむずかしい。また各メーカーごとに各々高度の know-how が秘められているので、製法に関する報告も少なく一概には論じられない。」という意味の前置きをご理解願った上で、ごく一般的な磁性塗料に関する常識的な話をして返事に代えさせていただいた。

さて、このほど色材協会より、たまたま磁性塗料の解説をせよとのご依頼を受けた。恐らく最近の塗料業界においては上記のように磁性塗料に対する関心が高まりつつあるのではないかと推察する。しかし本誌のような塗料専門誌に門外漢の著者が塗料に関する高度な論文が書けるはずもない。しかし著者自身、この 20 数年来磁気テープの製造・開発に従事してきたので、その間塗料のむずかしさをいやというほど味わされた。そこで磁性塗料に関する話題を提供する意味で、また前記と同様な前提の上で、あるいはご参考になるかも知れないと思い筆を執らせていただくことにした。

したがって本稿では、磁気記録用磁性塗料を中心にそ

の周辺に関するごく常識的なことを、軽い気持ちで平易に解説していきたいと考える。原理的な磁気記録再生理論に関してはすでに成書、論文など数多く報告されているので¹⁻¹⁰⁾、それらをご参考願いたい。ここでは全体を磁気記録の歴史、磁性塗料に要求される性質、磁性粉の種類とその磁氣的性質、磁性塗料の製法、磁気記録媒体の塗布法、磁性塗料および磁気媒体の応用、さらに磁性塗料に残された諸問題点などに大別し、それぞれの概要を述べる。

2. 磁気記録の歴史

人間には自分達の声や、音楽、あるいは経験によって得られた色々な情報を記録にとどめ、あとで必要に応じていつでもそれを再現して楽しんだり、日常生活に役立たせたいという願いが本能的に備っているらしく、かなり昔から種々な試みがなされていたに違いない。しかし、この夢をはじめて可能にしたのはいうまでもなく、かのエジソンのロウ管蓄音機であった。1877 年のことである。

それから 21 年後の 1898 年にデンマークの科学者プールセン (Valdemor Poulsen)¹¹⁾ は、この同じ目的を磁気を応用することによって成功し、今日の磁気記録の発端をつくった。彼は音声信号に対応する電流の強弱に応じて鋼線を部分的に磁化するという現在の磁気記録方式を発明し、その原理的思想は今日でも少しも変ることなく生き続けている。伝え聞くところによれば、彼は室内の柱と柱の間に鋼線を張り渡し、手製の大きな電磁石をかかえその磁極部分をその線に接触させながら走り回って実験をしたと言われている。当時はまだ真空管さえも無かった時代であるので、感度も低く、音質とても今日のそれとは比較にならなかったに違いない。それでも彼の磁気録音機はテレグラフの名で 1900 年パリの万国博に出品され、当時の人々を驚嘆させたとされている。プールセンは、その後 1907 年に直流バイアス法を発明し、これによって感度も増大し、音のひずみも少なくなり、良質な録音・再生ができるようになった。しかし当時はまだ増幅器がなかったため出力も低く、実用

昭和 51. 8. 1 受理

Introduction to the Magnetic Paint and its Applications

Shigezo TOCHIHARA

* 東京磁気印刷株式会社 玉川工場
川崎市中原区市ノ坪 311

が困難であったが、1920年代になって増幅器の完成とともにようやく実用に供されるようになった。この間録音体の方も鋼線のほかに鋼帯も利用されるようになり、1930年にBBC(英国放送協会)で初めて放送に用いられた。

その後、次第に実用化が活発となり、ドイツのテレフンケン、英国のマルコーニ、米国ではベル電話研究所、GE、ブラッシュ社などから種々の鋼带式録音機が発売されるようになった。日本でも1934年頃から、電気試験所や東北大で磁気録音の研究がかなり活発となり、日本電気、安立電気などから数種の鋼带式録音機が発売されている。また技術的にも1940年に永井健三、五十嵐悌二¹²⁾による交流バイアス法の発明など、特筆すべきものがある。

しかし上記のいずれの場合も鋼带式であり、媒体の走行速度が毎秒数メートルという高速であったため、録音時間の制限や取扱い上の問題はもちろん、特性上でもまた経済的にも多くの問題を残していた。

この問題を解決し、大きく磁気記録の発展の一步を進めたのが、ドイツのフロイマーである¹³⁾。1930年、彼は紙の基体の上に酸化鉄の微粉末を塗布するという現在の粉末塗布型テープ状録音体を発表した。思えば彼の発明のお陰で、色材協会で磁性塗料の記事を扱うという因縁ができたわけである。ドイツのAEG社ではこの発明を大きく採り上げてさらに研究を重ね、1936年にこのテープによる録音機をマグネトフォンと名づけて発表した。この機械はさらに進歩し、第2次大戦中ドイツでは、軍用、教育用、産業用に広く活用され、その優秀な性能は戦後ドイツを訪れた米国技術調査団を驚かしたと伝えられている。

著者は1973年の国際応用磁気学会で前述の調査団の主要メンバーの一人であるOrr大佐にお会いして、直接その時の様子を詳しく聞く機会を得たことがある。Orr大佐はドイツに進駐し、当時の磁性体の製造法、塗料組成、塗布法を聞いた時には、あたりに机もないような所であったので、自分が乗ってきたジープのステップを机代りにし、ありあわせの紙きれの上にメモをとって直ちにアメリカ本国に送ったと話しておられた。

この調査団がドイツの録音テープの技術をアメリカに持ち帰り、3M社その他で研究が受け継がれ、さらに改良されてできたものが今日の磁気録音テープの姿である。この間、それまで粒状であった磁性酸化鉄を針状にしたり、さらにその長軸をテープの録音方向に並べる技術、すなわち磁場配向など多くの有用な改善がなされている。

表-1 磁気録音用テープ生産高の推移

歴 年	数量 (千 km)	金額 (百万円)
昭和 39 年	1,946	2,918
40	2,356	3,542
41	2,865	4,308
42	3,164	4,703
43	4,269	6,386
44	5,763	10,167
45	8,189	15,689
46	10,362	19,144
47	11,672	22,265
48	17,364	32,897
49	20,365	39,544
50	25,341	53,629

(通産省調査統計部機械統計年表)

一方わが国におけるテープ式録音機の開発も、戦後昭和25年(1950年)頃からようやく活発になった。すなわち、この頃から東京工業大学教授の星野愷、および当時の東京通信工業株式会社(現在のソニー株式会社)などにより、磁気テープおよびテープ式磁気録音機の研究が開始された。

以後磁気記録技術はそれまでの音声録音用のみにとどまることなく、テレビの録画、電子計算機などのデジタル情報のマスメモリーなど大きな発展と応用分野の拡がりを遂げ、今日の隆盛をみるに至っている。

表-1はその一例として、ここ10年近くのわが国の録音テープの生産量を示したものである。表から明らかのように、ごく最近の10年の間でさえ実に13倍もの増大がみられ、いかにその発展の速度が著しいかを知ることができる。

3. 磁性塗料に要求される性質

磁気記録媒体にはテープ、シート、カード、ドラム、またはディスクなど種々の形態があるが、すべてプラスチックフィルム、金属、あるいは紙などの非磁性のベース(基体)上に、磁性塗膜を形成させたものである。また、この磁性塗膜は粒径 1μ 以下の磁性微粉末をビヒクル中に分散させて磁性塗料とし、それを塗布して作られるの

図-1 磁性膜上記録状態

が一般的である。さらに、その用途が録音テープのようなアナログ記録でも、またコンピューターなどのディジタル記録でも図-1 に示したように、記録したい情報信号は記録ヘッドを介して磁性膜の上に微小な磁石が連続的に並んだ状態として蓄えられる。したがって、ある限られた媒体の体積中に、できるだけ多くの情報を正しく忠実に記録しようとするれば、その微小磁石の長さを可能な限り短く、磁石の残留磁束の強さを大きく、さらにその強さの変化を記録信号の変化に正しく対応させなければならない。このことは文字通り言うはやすく、行なうは難しで、現在でもまだ十分に満足されていないのが実状である。たとえば、これを塗装技術的な面から眺めるとすると、高度の分散性を持った磁性塗料をベース上に厚さを約 $10 \pm 1 \mu$ の精度で、しかも鏡のように平滑に、塗膜上には一点の塵埃もない状態で塗布しなければならない。もし、その 10μ の薄い塗膜中で磁性粉の分散が不十分であると、直ちに S/N 比の劣化となって現われる。

このように多くの問題をかかえながらも、ともかく現在の磁気記録媒体の技術的な開発の方向はアナログ、ディジタルを問わず、いずれも磁気記録密度の増大と、その忠実度および信頼性の向上を指向している。したがって記録再生系と、記録媒体の双方から幾多の試みが続けられており、この記録媒体の性能を大きく支配する磁性塗料の占める位置と役割はすこぶる重大である。事実、現在市販されている各種磁気テープの品質上の優劣を左右するものは、磁性体そのものよりも、むしろ磁性塗料の製造技術とその塗装法にあるといっても過言ではない。

そこで磁性塗膜に要求される性質をまとめて以下に列挙してみよう。

- 1) 顔料ともいうべき磁性粉末の保磁力 H_c (残留磁化の消え難さ) が、磁気ヘッドの記録電流ならびに消去電流と調和しうる範囲でできるだけ大きい (高記録密度化)。
- 2) 磁性粉の飽和磁化 σ_s が大きく、その磁化曲線の形が角形に近く、さらに磁性粉の塗膜中の含有率が大 (高感度化)。
- 3) 磁性粉の粒度分布が均一で、さらにできる限り高分散 (S/N 比の向上)。
- 4) 磁化の強さが、外部の温度・圧力の変化に対して安定 (信頼性の向上)。
- 5) 磁性膜の接着力、耐摩耗性など機械的な強度が高い (耐久性の向上)。
- 6) 磁性膜ができる限り薄く、かつ表面が平滑である (高記録密度化、周波数特性の向上)。

7) 磁性膜表面の摩擦係数が、ヘッド材料に対してはできるだけ低く、ピンチローラー、およびキャプスタンローラーなどの媒体駆動系に対しては適度の値を有する (走行安定性)。

8) 磁性膜の電気抵抗が固有抵抗で $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下 (静電気障害の防止)。

9) 磁性膜表面に異物、塵埃などがなく、できる限り清浄で、かつ磁性粉の塊や塗布ムラなどの塗膜欠陥がない (信頼性の向上)。

さらに、これらの性質から磁性粉が負うべき項目を除き、いわゆる塗料としての持つべき特性を列挙すると下記のようなになる。

- 1) 前記の塗膜物性を支えるような適切な塗料組成を有すること。
- 2) 顔料磁性粉の分散性がきわめて良好で、その安定性も大きいこと。
- 3) 塗布方式によく適合したレオロジカルな性質を有すること。
- 4) 速乾性で、同時にレベリングが良く、かつ塗料中に異物などの混入がないこと。
- 5) 塗料製造法、材料を含め経済的に安価で、公害などの懸念がないこと。

などに集約される。

これらの性質を同時にすべて満足することはむずかしく、相反する要求特性間の調和をいかに上手に保つかということが製造法の要点となる。次章以下に実際に用いられている磁性粉ならびにそれらを用いた磁気記録媒体の製造法の概略を述べよう。

4. 磁性粉の種類と特徴

4.1 針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

この磁性粉は現在最も一般的に実用されている代表的なものであり、その出発原料である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はいわゆるオーカーとして塗料界には以前からなじみが深い黄色顔料である¹⁴⁾。針状が望まれる理由は、その方が形状磁気異方性により H_c が大となり、かつ後述の磁気配向が可能となるためである。通常は長軸 $0.5 \sim 1.0 \mu$ 、軸比 8/1 程度の大きさのものが用いられている。図-2 はその製造法をブロックダイアグラムで示したものである。

すなわち、硫酸第一鉄水溶液に苛性ソーダ水溶液を加えて水酸化鉄の沈殿を作り、これを常温で空気酸化させて“種”と称する長軸 $0.1 \sim 0.3 \mu$ の微細な針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を合成する。一方、別の主反応槽に硫酸第一鉄水溶液を入れ、さらに金属鉄片をひたして、蒸気加熱などの

図-2 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の製造工程

方法で約 60°C に加温しておく。この中に先の種を投入して空気を吹き込み酸化させると、含水酸化鉄が種の周囲に生成析出し、結晶が成長する。長軸が 1μ 近くまで成長した時に反応を止め、ろ過・水洗・乾燥工程を経てゲーサイト ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を得る。最近では硫酸第一鉄のかわりに塩化第一鉄を用いたり、また金属鉄粉を使用しないプロセスもとられている。次にこのゲーサイトを還元炉に移し、水素により温度約 400°C で還元すると、強磁性を有するマグネタイト (Fe_3O_4) となる。このままでも磁性粉として用いられることもあるが、通常はさらに $200\sim 300^\circ\text{C}$ で徐々に空気酸化して針状の $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ とする。こうして得られた $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の磁性は、 $H_c: 200$

図-3 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の電顕写真 図-4 保磁力 H_c の温度依存性

～ 400 Oe , $B_r: 1,000\text{ Gauss}$ 程度が通常である。また図-3 にこれの電子顕微鏡写真を示した。

4.2 Co^{2+} 含有 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$

前記の針状 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ で得られる最大の H_c の値は、現段階では約 400 Oe である。高密度記録、あるいは消磁しにくい磁性媒体を製造するためには、さらに高い H_c が要求されることも多い。このため、かなり以前より Co^{2+} イオンを $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末中にドーブして、その結晶磁気異方性を利用して高 H_c を得る方法が実用されてきた。たとえば、硫酸第一鉄と硫酸コバルトの混合液中に水酸化ナトリウム水溶液を加えて、コバルトと鉄の水酸化物の共沈を作り、さらに空気酸化、焼成を経て Co^{2+} 含有 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ を得る方法がよく知られている^{15,16)}。これによれば、 Co^{2+} の含有量に比例して H_c が増大し、その値が $1,500\text{ Oe}$ 程度を得るのもさして困難ではない。しかし、この方法では通常は形が粒状となり、図-4 の直線①に示すように、 H_c の温度依存性が大きいのが欠点となる。このためごく最近、コバルトを針状 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の表面に微量含有させたコバルト被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ が、新しく開発され注目を集めている^{17,18)}。この磁性粉は針状であり、さらに図-4 の曲線②に示すように H_c の温度依存性が格段に改善されているのが特徴である。しかし、この原因の理論的説明はいまだ明らかにされていない。

4.3 CrO_2

針状の CrO_2 粉は、1952 年 DuPont 社によって開発され、Crolyn と称する鉄を全く含まない新しい磁性体を出現させた。これは、 CrO_3 を水の存在のもとで少な

表-2 代表的な磁気記録用酸化鉄の諸特性

メーカー	銘柄	粒子の特性					磁気特性 ¹⁾			
		基本組成	粒子形状	針状比 (長軸/短軸)	粒径 (μ)	真密度 (g/ml)	見掛け密度 (g/ml)	カーヤ密度 (g/ml)	吸油量 (g/100g)	pH
戸田工業 (株)	MRM-400	γ -Fe ₂ O ₃	針状	7/1	0.40		0.2~0.3		40~60	2.5~3.5
	MRM UX-500	Co- γ -Fe ₂ O ₃	針状	15/1	0.50		0.2~0.3		55~65	8.5~9.5
	MRM UD-218	Co- γ -Fe ₂ O ₃	針状	8/1	0.35		0.1~0.2		40~60	8.5~9.5
	MRM UD-437	Co- γ -Fe ₂ O ₃	針状	8/1	0.25		0.1~0.2		40~60	8.5~9.5
	MRM CM-8	Co- γ -Fe ₂ O ₃	粒状	1/1	0.15		0.4~0.6		30~40	8.5~9.5
	MRM CM-10	Co- γ -Fe ₂ O ₃	粒状	1/1	0.15		0.4~0.6		30~40	8.5~9.5
	MRM B-450	Fe ₃ O ₄	針状	8/1	0.35		0.2~0.3		40~60	8.5~9.5
	MRM FX-7520	γ -Fe ₂ O ₃	針状	7/1	0.40		0.6		30	6.2
注2) チタン工業 (株)	γ -HxD	γ -Fe ₂ O ₃	針状	9/1	0.40		0.6		75	4.2
	γ -HX	γ -Fe ₂ O ₃	針状	9/1	0.40		0.2(P)		165(P)	4.2
	γ -LOPD	γ -Fe ₂ O ₃	針状	7/1	0.40		0.6		75	3.3
	γ -LOP	γ -Fe ₂ O ₃	針状	7/1	0.40		0.2(P)		165(P)	3.3
	γ -MYD	γ -Fe ₂ O ₃	針状	7/1	0.45		0.65		70	3.3
	γ -MS	γ -Fe ₂ O ₃	針状	7/1	0.45		0.2(P)		140(P)	3.3
	γ -MR	γ -Fe ₂ O ₃	針状	7/1	0.50		0.4(P)		115(P)	3.3
	γ -SP	γ -Fe ₂ O ₃	針状	6/1	0.60		0.4(P)		90(P)	3.3
注3) フアイザー (株)	MO-2230	γ -Fe ₂ O ₃	針状			4.60		1.05	36	3.0
	MO-2228	γ -Fe ₂ O ₃	針状			4.67		0.50~0.75	29~32	3.3
	MO-3231	γ -Fe ₂ O ₃	針状			4.60		0.90	41	3.0
	MO-3229	γ -Fe ₂ O ₃	針状			4.60		1.10	36	3.0
	MO-4228	γ -Fe ₂ O ₃	針状			4.60		1.00	38	3.0
	MO-4232	Fe ₃ O ₄	針状			4.80		0.80	50	4.5
備考		注1) H_c : 保磁力, B_r : 残留磁束密度, B_m : 最大磁束密度, σ_s : 飽和磁化								
注2)		見掛け密度: 1 mm スクリーニングシュを通過した粉体を使用								
注3)		P: 粉末 (Powder) で測定の意味								
		吸油量: MIBK を使用した吸液量で表示								
		注3) 真密度: ASTM 153 pH: ASTM D-1208								

くとも 500 atm の圧力で 400~500°C で加熱し、黒色の CrO_2 を得る方法である。針状比が約 10/1 とかなり大きく、 H_c が 400~600 Oe で、粒度がそろった理想に近い磁性粉末を得ている。純粋な CrO_2 では、そのキュリー点が 120~130°C であるため、一時はそれが磁化の安定性に悪影響を及ぼす可能性があることと懸念されたこともあったが、実際上はそれに起因する問題はないようである。むしろ、そのキュリー点が低いことを利用して、熱磁気転写法と称する新しい用途が開かれるようになった。

4.4 Fe-Co 合金

Fe あるいは Fe-Co 合金は前記の酸化物系と異なり、大きな飽和磁化を持っているので、古くから注目されているが、ごく最近に至るまで実用に供されていなかった。その理由は、1) 望み通りの形と均一な粒度分布を持った合金微粒子を製造することが困難。2) 化学的に不安定、すなわち燃えやすく錆びやすい。3) 分散し難くビヒクル中の分布が不均質となり、表面が粗面となるなどによるとされていた。しかし現在では、これらの問題もほぼ解決され、ようやく実用の域に達しつつある。

これらの製法に関しては数多くの特許や文献^{19,20,21)}がみられるが、実際には以下の2つの方法が代表的なものである。

その一つは Fe^{2+} 塩を NaBH_4 で還元する方法である。すなわち、 NaBH_4 と FeSO_4 の水溶液を混合すると B を含有した球状の鉄が、蛙の卵のように数珠つなぎになった状態の金属鉄粉の沈殿を生ずる。この反応は磁場中で行なわれることもある。最適条件下でも、1 kg の Fe 粉を作るのに同量の NaBH_4 が必要となり、この工程はかなり高価なものとなる。

その二つめは酸化鉄の還元法である。前述の $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ を製造する時と同じように、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をその形態を変えずに針状に保ったまま H_2 で還元し針状の Fe 粉を得る。この反応は制御がむずかしく、粉体が焼結しやすい。また出発原料である $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の表面にかなり大量の $\text{Co}(\text{OH})_2$ を吸着させたままの状態では H_2 還元をすると、Fe-Co の針状合金粉末が得られる。この粉末を用いた磁気テープの短波長における出力は、 CrO_2 テープに比較して +6dB (2倍) の増加をみている²²⁾。

以上の合金粉末は、次代の記録用磁性粉として急速に脚光を浴びつつある。しかし本項のはじめに記したように、その塗料化は従来の酸化物系以上に困難さが伴う。したがって、これの本格的実用化の前には、磁性の検討と同時に塗料物性的な見方が大切であると考えられるが、著者の知る限りそれらの問題に関する報告は皆無

図-5 磁気録音テープの製造工程

に近い。

5. 磁性塗料の製造法

磁性塗料および磁気テープにはその使用目的によって数多くの種類があり、各々製造ならびに要求特性を異にしている。ここでは代表的一例として、一般用録音テープの場合についてその大略を述べる。

図-5 に磁気テープ製造工程のブロックダイアグラムを示した。

表-2 は現在市販され、かつ実用されている磁性粉の種類とその物性を一覧表にまとめたものである。最近では前述の高密度記録への指向に伴い、同じ針状 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ でもますます微粒子化、高 H_c 化の傾向にある。

また表-3 にはバインダーとして通常用いられている各種樹脂を列挙した。これらの中録音テープ用としては、塩酢ビ系のコポリマー、あるいはそれとアルコールとのトリポリマー系が最も多く実用されており、ビデオテープ、あるいはコンピュータテープ等のいわゆる高級テープになるとポリウレタン、エポキシ、フェノキシ系の樹脂を硬化させて用いるのが普通である。表-4 はこの具体例として Union Carbide 社の技術資料より引用した配合である。塗膜に柔軟性を持たせるために、可塑剤として TDP や DOP 等が用いられるが、これらも次第に表-4 の例のようにウレタン樹脂（またはニトリルゴム等）系の軟質樹脂に代わりつつある。さらに添加剤としては、分散安定剤として各種界面活性剤、潤滑剤と

表-3 磁気テープに應用される樹脂

	磁気テープの種類				
	カセット	カートリッジ	オープンリール	コンピュータ	ビデオ
バインダー					
ビニル樹脂					
酢酸ビニル	○	○	○	—	—
塩化ビニル-酢酸ビニル	○	○	○	—	—
ビニルアルコール-酢酸ビニル	○	○	○	○	○
ビニルブチラール	○	○	○	○	○
ビニルエチルエーテル	○	○	○	—	—
繊維素系樹脂					
ニトロセルロース	○	○	○	○	○
アセチルセルロース	○	○	○	○	○
ウレタン樹脂	○	○	○	○	○
エポキシ樹脂	○	○	○	○	○
フェノキシ樹脂	○	○	○	○	○
可塑剤	○	○	○	—	—
潤滑剤	○	○	○	○	○
分散剤	○	○	○	○	○

○：実際に應用されているものまたは有効と考えられるもの

(Union carbide raw materials for magnetic tape manufacture より一部引用)

表-4 ビニル樹脂 VYNC-2 を基本とした2液性ウレタンバインダーの配合例

配 合	A	B
	25.0部 VYNC-2 26.5部 プレポリマーⅠ(1) 1.8部 MOCA(2)	25.0部 VYNC-2 26.5部 プレポリマーⅡ 1.8部 MOCA
ポットライフ(室温)	24 時間	24 時間
硬化膜の物理特性		
引張強度, psi	5,000	4,160
伸び, %	475	460
100%伸長時引張強度, psi	220	300
硬度, ショアA	82	84
摩耗抵抗(3), mg	1.1	4.0
PETに対する接着	優 秀	優 秀

(1) プレポリマーの成分

Ⅰ 1.0 NIAX ポリオール PCP-0240

2.0 TDI

40% トルエン

Ⅱ 1.0 NIAX ポリオール PCP-0240

2.0 MDI

40% 溶剤

(2) 4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)

(3) テーパー摩耗 CS-17 摩耗輪, 1,000 gr.

3,000 回転

(Union carbide raw materials for magnetic tape manufacture より引用)

してシリコン, 各種高級脂肪酸およびそれらのエステル類, また帯電防止剤としてカーボンブラック, あるいは微粒子グラファイト等が用いられる。

さて磁性塗料を製造するには, まず目的に応じて磁性粉, バインダー組成, さらにその配合比を選択, 決定することから始まる。これを定めるに際しての一般的な通則はあまり無く, 実験的に試行錯誤で求めるのが実情である。たとえば磁性粉とバインダーとの配合比を求めるに当たり, 理論的には CPVC の点(重量比で約 2.5/1 程度になることが多い)を越えると塗膜中の空隙が増加して顔料のつめ率, 塗膜の機械的強度は低下する傾向となるが, 実際には磁性膜表面の摩擦係数, 出力等の性能面で規制され重量比で 3/1~4/1 程度で実用されている²⁵⁾。

これらの選定の後, 塗料分散機, さらに塗布装置に応じて溶剤とその配合比が定まり, 最終的な塗料組成が設計される。このときの塗料組成, 分散法によって塗膜の表面平滑性, 物理的強度, 各電磁変換特性が大きく左右される。

塗料組成が決定されると, その条件で混合分散機により十分に分散・混合される。混合分散機には, 従来主としてボールミル等が使用されているが, さらに高能率とするために振動ミル, あるいはサンドミル等も積極的に試みられている。しかし, 急速に良好な分散状態を得よ

うとして一時に過大な衝撃力を粒子に与えると、折角の針状結晶が破壊されて H_c の低下をきたすなど問題となることがある。いずれにしろ、結晶形を破壊させることなく良質な分散系を能率よく得ることがこの工程の要点となる。

ここで磁性塗料における分散の評価法について若干付言してみよう。一般の塗料では、その分散度を評価するにはヘグマンスケール等のつぶれゲージを用いるのが通常とされているが、磁性塗料をこの方法で測定するとほとんどの場合7～8の範囲に入り、微妙な分散状態を評価するには精度が不足である。したがって、実際には直接的に分散時間と磁性膜の表面平滑度すなわち高周波領域における出力の相関関係を求めておき、時間管理を行なった上、さらに光学顕微鏡あるいは表面あらさ計などで表面の平滑度をその都度チェックして評価される。この他後述の配向処理の度合(角形比),あるいは S/N 比等の値で評価される場合もある。これらの方法は顔料粒子に磁性を有する磁気塗料にして始めて可能となり、通常の塗料では評価し得ない分散状態を高精度に測定することができる。

しかしこの反面、この磁性粒子のためにビシクル中でフロキュレーションを起こしやすくなる可能性も考えられる。瀬戸ら²³⁾はこの間の様相を針状 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ と、それと同質同形で磁性の無い $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合と対比しながら界面現象的に検討している。その結果 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の双方の塗料とも高分子溶液中で著しい構造粘性を示すが、分散が進行するとともに $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の方がより低粘性側に移行し、かつ Casson の式により適合すると報告している。この理由として α -系では、粒子群が界面力のみによって三次元に発達した凝集体を形成するのに対して、 γ -系ではその磁氣的性質により鎖状あるいはそれらが閉鎖してリング状となるためと推論している。

渡辺²⁴⁾は同じ $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ でもレピドクロサイト(γFeOOH)を出発原料としたものと、通常の αFeOOH を出発原料としたもの2種類について磁性塗料を製造し、そのレオロジカルが特性を比較しているが、出発原料によって大きく異なることを報告している。これら双方の実験とも特定の条件下に限られた時の結論であり、実用の状態とはかなり異なっているものと推定される。いずれにしろ、磁性と分散状態との関係は今後に残された問題といわざるを得ない。

さて混合分散機から取り出された磁性塗料は、必要に応じて硬化剤等をさらに添加、混合の後、情報のドロップ・アウトの原因となる塗膜上の未分散粉・異物等を除くために平均孔径が 1μ 程度のろ過装置により精製される。

6. 磁気媒体の塗布法

前記の方法で製造された塗料は塗布工程に送られ、清浄なベース(基体となるプラスチック、または紙)上に塗布される。図-6は、塗布機の基本的構成を示したものである。一般のブレードコーターとよく似ているが、ただ磁場配向装置と表面処理機(オフラインの場合が多い)があることが異なっている。塗布の重点となる塗布方式は、各社それぞれの方法が採用され、極秘にされているが、それらの基本的な考え方はドクター・ブレード法、リバース・ロール法、グラビア・ロール法の三つに大別される。いずれの方法にもそれぞれ得失があり、どれがよいかは一概にいえませんが、次第にグラビア方式がその大勢を占めつつあるといえる。

ここで磁気テープの場合にベースに要求される性質を列举すると次のようになる。すなわち、1) 高い引張強度と降伏点ならびに引裂強度を有しており、製造工程、実用状態で延びたり切断しないこと、2) 耐摩耗性にす

図-6 磁気テープ塗布機の構成

ぐれ、表面が容易に傷付けられないこと、3) 平面性、厚みが均一で、かつ帯電性が少ないこと、4) 耐熱性、耐湿性がすぐれていること、5) 塵埃や異物の付着がなく清浄であることなどである。

現在では録音用、録画用、電子計算機用ともにポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) が最も多く使用され、ごくわずかにアセテート、PVC、特殊耐熱用にポリイミド系のベースが用いられている。

塗布部でベース上に塗布されたテープは、ただちに磁気配向部に導かれ、塗膜が未乾燥で十分流動性が保たれている間に配向処理が施される。この方法は、外部の静磁界により針状結晶の長さ方向を磁気記録時の磁化方向と一致させることにより、特性の向上をはかることを目的としたものである。

外部から印加する静磁界は、永久磁石またはソレノイドにより、塗膜面内に約 1,000 Oe の強さでテープの長さ方向に働くように作られている。その中で未乾燥塗膜が通過すると、塗膜中の針状粒子はその長軸の向きを外部磁界と同じ方向にそろえようとして再配列される。しかし、それと同時に塗料の粘度、粒子間の相互作用、溶剤の蒸発作用などによって抵抗を受ける。したがって、外部磁界の強さ、磁界の通過時間、粒子の磁気的性質、分散状態によってその配列状態は大きく影響されるが、この処理により磁性塗膜の角形比が良好となり、それに応じて媒体の磁気的感度が向上する。

Newman²⁶⁾ は、この磁場配向時の粒子がビシクル中を単独に自由に回転し得ることを前提条件として、針状粒子の動きを理論的に詳しく検討している。しかし、このような理想条件下でも、塗膜中の粒子の挙動を解明することはむずかしい。

磁場配向されたテープは、次いで乾燥炉に導かれ、赤外線または熱風で強制乾燥される。この場合も温度、風量、乾燥時間を適切に調節して、できるだけ表面が平滑で、しかも密な塗膜が得られるようにしなければならない。

また、塗布・乾燥したままの表面ではまだ十分に平滑とはいえないが、特に媒体の磁気記録密度が高い場合には、さらに表面を平滑にすることが必要となる。そこで、一般にはカレンダー処理などが採用されている。これは通常スーパー・カレンダーといわれ、紙面の表面加工に使用されているものに近い。すなわち、金属ロールと紙、羊毛、あるいは合成樹脂を主成分とする弾性ロールを交互に圧着し、両ロールのニップ間に塗布・乾燥済みのテープを通過させ、加圧・加熱により表面を平滑にする。通過させる回数、ロール温度、印加圧力などによ

り効果の度合いが大きく異なる。

上述の表面処理後、熱硬化性塗料を用いた媒体においては、塗膜の硬化処理が施される。すなわち、塗膜中でポリマー間の橋かけ重合が促進されるように、媒体をロール状あるいは適切な大きさのシート状に切断して、20~80°C に一定時間保持する。これにより、塗膜の性質は機械的にも化学的にも著しく強化される。硬化完了の後、それぞれの用途に応じて所定の幅にスリットあるいは裁断され、実用に供される。

上記の場合は、説明の便宜上磁気テープの場合について述べたが、この他に使用目的にしたがってハク離層、粘着層、オーバーコート層などが塗布されることも多い。たとえば、後に述べるバンクカード用の場合を例にとれば、カードの基体となるビニール板の上に磁気ストライプを反転貼着させる必要上、前述の媒体塗布の際には、厚さ 25 μ の PET フィルムベース上にハク離層、表面保護膜層、磁性層、感熱接着剤層の 4 層が順次塗り重ねられている。

7. 主な磁気記録媒体および磁性塗料の用途

7.1 磁気記録テープ

磁性塗料の応用で、最も大量に実用されているものは何といっても録音テープ、録画テープ、およびコンピュータテープなどのいわゆる磁気記録テープである。中でも、われわれの日常生活に身近に使われている録音テープはカセットテープ、またオープンテープとして冒頭に示したように、今なお大幅な伸び率での需要が高まりつつある。また録画用に用いられるビデオテープは最近ようやく本格的な発展段階を迎えつつあり、ビデオレコーダーとともに家電用機器の花形と目され、国際的にも激しい技術開発の競争が続けられている。さらにコンピュータ・カセット、またフレキシブルディスクと称して円盤型の媒体など着々と応用が広がりを見せ始めている。

さて、本稿でこれまでに述べてきたことは磁気テープが中心の話であり、またこれらの磁気テープに関しては他に数多くの報告も出されているので、これまでにとどめ、以下にはこの磁気テープをさらに発展させた各種の応用について述べたい²⁷⁾。

7.2 磁気カード

このカードは、最近バンクカード、あるいはキャッシュディスペンサー用カードとして広く知られるようになった。同種のカードは、その他にクレジットカードさらに身分証明カードとしても用いられている。これらのカードは、まずその所有者の信用状態を確認するための身分証明機能をもたせることが必要であり、さらに目的に

応じて、たとえば、金額、日付などの情報を蓄える機能もなくはない。また、悪用、誤用を避けるための機密保持機能や、端末機間同志の互換性も必要である。このためには、目に見えない磁気記録情報を利用することはきわめて有用であり、最近特にその実用化が開けつつある。

ここで、その製造法を略記してみよう。

- 1) センターコアと呼ばれる厚さ 0.5 mm の骨白硬質塩ビシートの表裏に意匠デザイン、銀行名、使用上の注意事項など必要事項を印刷する。
- 2) 印刷ずみのセンターコアの両面に、オーバーシートと呼ばれる厚さ 0.1 mm の透明塩ビシートをラミネートする。
- 3) ラミネートしたシートの所定の位置に、前述の幅 6.25 ± 0.5 mm の反転貼着用の磁気テープを熱貼着する。
- 4) 磁性膜面と塩ビシート表面が同一となるように面一化加工を施す。
- 5) 所定の寸法に打抜く。
- 6) 寸法、磁気特性、ドロップアウトなどを検査。
- 7) 包装、出荷

このカード用の磁気媒体の H_c は 300 Oe と 600 Oe の 2 種類があり、また残留磁束 ϕ_r は 1.25 maxwell/cm である。さらに、日常携行し、比較的高い頻度の使用にも耐えられる物理的な信頼性を持たなければならない。この他、従来のクレジットカードと同様な働きを持たせるため、エンボス加工を施したり、持主の氏名を記入するために、サインパネルを付けることも多い。また目視だけで所有者の確認をするため、本人の写真をカード面に形成する方法もある。これには、

- 1) 写真印画をサンドイッチする。
- 2) 静電写真を封入する。
- 3) カード基体に印刷する。
- 4) 彫刻機によりカード面にエングレーブする。

などの方式がある。

7.3 プログラムカード

この種のカードは、ミニコンピュータ用の計算プログラムを磁気記録するためのカードとして、次第にその需要・用途を広めつつある。

このプログラムカードは、ベースとなる厚さ 75μ または 188μ の白色ポリエステル・フィルムの片面全面に磁性膜を形成し、他の一面は筆記および印刷可能面になっている。これを使用することにより、従来のパンチカードに比較して、情報容量、アクセスタイム、分類保管、書込み・読み出し速度など多くの面で有利な点が期

待できる。さらに、プログラムのみにとどまらず、多種多様のデータをそのまま書き込み、分類・保管しておくことも容易であるため、たとえば、在庫管理カードとしても応用できる。

7.4 磁気定期券および磁気軟券

最近、全国各地の鉄道で使用され始めている自動改札用の磁気乗車券がこれである。

磁気定期券は、感熱接着剤を塗布した磁気テープと、透明フィルム面に感熱接着層のみを持つシール用透明テープの接着面どうしを合わせて、その間に従来の定期券をはさみヒートシール方式で形成、打抜いて使用される。磁性体の H_c は約 300 Oe, ϕ_r は 1.4 maxwell/cm である。また、各層の厚さはポリエステルベース 75μ 、磁性膜厚 ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 使用) 15μ 、保護膜 3μ 、感熱接着層 30μ が普通である。

磁気軟券は、米坪量 157 g/m^2 程度の上質紙に磁性膜を施したもので、現在は主として製紙業界でその生産が行なわれている。

この場合も H_c が 300 Oe の $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ が使用されており、残留磁束 ϕ_r は 1.6 maxwell/cm 程度である。

7.5 音声カード・音声シート

上質紙の表面に文字・絵画などを印刷しておき、その裏面に磁性面を付与して表の記事に関連のある音声を録音し、主として教育用に製造されているのがこの種のカードまたはシートである。磁性粉にはやはり H_c が 300 Oe 程度の $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ が用いられ、紙ベースの裏面にある磁性膜は全面ベタ状のものもあれば、ストライプ状のものもある。また、大きさ、紙質なども目的、コストによってまちまちである。この種の使用目的では同じ録音内容を大量に複製する必要がある、そのため直接録音方式と接触磁気転写方式とが実用されている。

7.6 映画フィルム用磁気録音体

映画フィルムの一端または両端に、磁性塗料を幅約 1 mm 程度のストライプ状に塗布したものが、いわゆる磁気録音映画フィルムである。これは磁気テープと映画フィルムとを一体にしたようなもので、双方の機能を合わせ持つことになる。すなわち、これまでの光学録音映画に比較して、トーキーの音質を著しく向上させると同時に録音が簡便になるため、音の入れ代えが容易になる上に速報性を増すことができる。最近では家庭用の 8 mm の生フィルムにあらかじめ磁性トラックを形成して、撮影と同時に録音も可能としたものが発売され、今後ますます普及される傾向にある。

これに用いられる磁性塗料は、フィルムの乳剤面にもベース面にもよく接着し、かつ各種の現象・定着液など

に侵されず、さらに細いストライプ状に塗布されやすいなど特別の性質も望まれる。また EVR 用フィルム (Electronic Video Recorder) にも同種の塗料が用いられ、これも含めて将来相当な需要に達するものと推定される。

以上、記録用磁性塗料の主な用途について述べた。上記の他にも、たとえばコンピュータの大容量メモリー用の磁気ドラム、磁気通帳、磁気ロッカード、レコードのように表面に溝を持った音声用磁気ディスクなど数多くの用途がある。これら磁気記録媒体は 20 世紀に誕生した新しい紙とも考えられ、近年の電子工業とくにコンピュータ技術の進歩と相まって発展を続けてきた。今後もどのように展開されていくのか予想しがたく、大きな将来が期待されている。

7.7 磁性流体の応用

これまで述べてきた磁性塗料はいずれも紙、プラスチック、あるいは金属などの媒体の上に塗布、乾燥し、フィルム状の固形塗膜とした時はじめてその機能を達するものばかりであった。しかし、磁性塗料の中にはこれと異なり流動状態を保ったままで、その機能を発揮するものもある。すなわち 1963 年頃、米国の Avco 社が開発した磁性流体がその代表的なものである²⁹⁾。

この磁性流体とは、主として直径約 $100\text{\AA}$ の Fe_3O_4 (magnetite) 微粒子をオレイン酸などの界面活性剤でつつんでコロイド粒子とし、水、ケロシンなどの分散媒中に $10^{17}\sim 10^{18}$ 個/ cm^3 の濃度で完全に分散させたものである。これらの代表的なものの物性は、飽和磁化 300 Gauss, 30°C における粘度約 10 cP であるが、もちろんこれらの値は必要に応じて色々な値に調整できる。

磁性流体中の磁性粒子は非常に微小なために、いわゆる Superparamagnetic な状態になり、外部磁化がない時にはそれ自体では残留磁化が存在せず、外部磁化がかかった時はじめてその強さに比例して磁化が増大し、やがて飽和に達する。したがって、磁場のない所では粒子はまったく非磁性となり、完全に分散してビヒクルの液体中でブラウン運動を保ち沈降、凝集などは発生しない。

この特別な性質のために一見液状の強磁性体のような状態を示し、きわめて特異な性質を発揮し、それが興味ある幾多の応用に有望とされる原因となっている。

たとえばこの流体は外部磁場を適切に調節した状態下で、空間の任意の場所に重力の有無にかかわらず、浮遊させておくことができる。この性質を利用して回転部分の気密シール材として用いられ、月面探検の宇宙服にお

図-7 磁性流体の一応用例

ける首部の回転シールに大いに活躍した由である。

さらに Sabelman²⁹⁾ による興味深い応用実験例を挙げてみよう。図-7(a) に示すように、弾性体のカプセルの中に磁性流体を満たし、その中にソレノイドを封じ込んでおく。このソレノイドに電流を通じてカプセル内に一定方向の磁場を発生させると、その方向に磁性流体が集中し、結果的にカプセルの長さが磁化の方向に伸長する。この伸長力を図-7(b) のように 2 本の腕を開く力に応用すれば、電気的刺激で動く人工筋肉の動きをさせることができる。

この他、冶金、機械工学、サイバネティクス、医学など、あらゆる分野でこの流体の新用途が開発されつつある。

7.8 磁性トナー、磁気インキによる文字図形の認識

古い昔から文字・図形などの認識は、もっぱら人間の視覚、あるいは触覚を通じて行なわれてきた。したがって、これに用いられる材料としては、基体となる石、皮、紙、布、プラスチックなどの上に色調と濃淡の変化を与えることができる墨、顔料、染料、それらの結合材、さらに凹凸の変化を与え得る道具さえあれば、それで十分であった。しかし、コンピュータの出現以来、それに磁気信号という新しい記録手段が加わった。これを用いれば、大量の情報をきわめて高速に処理ができるようになった。けれども、この信号はコンピュータの磁気ヘッドには認識できるが、人間の目で見ることができない。そこで、これを人間の肉眼でも認識できると同時に、磁気センサーで検出できるようにしたのが、いわゆる MICR (Magnetic Ink Character Recognition) である。すなわち、鉄粉、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 などの色調と磁性を同時に利用した文字図形の認識方法である^{30,31)}。

この文字の形態、配列方式 (フォーマット) では、米銀行協会が採用された小切手のための E 13 B 型、および CMC 7 と呼ばれる ECMA (European Computer

図-8 MICR E 13 B 型

図-9 MICR CMC 7 型

Manufacture Association) が主として開発した磁気インキによる文字読取り用の文字がよく知られている。図-8 と図-9 にそれぞれ E 13 B と、CMC 7 の文字を示した。E 13 B では、磁気ヘッドの出力電圧波形の高さを判定のための情報とするのに対し、CMC 7 では読取りパルスの間隔の大小の組合わせにより判定する方法である。

さらに、磁性粉の持つ色調と磁性を双方ともに利用する方法として、マグネトグラフィーがある。すなわち磁気シート、または磁気ドラムに磁氣的に文字、画像を潜像として記録し、これを磁性トナーで現像する。この像をそのまま加熱定着する方法もあるが、さらに磁性トナーを他の普通紙に転写した後定着する方法もある。この方法はファクシミリにおける画像形成のための一方法として、かなり以前から試みられている。この場合、磁性トナーは $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 の他、微細な球状鉄粉をコア

にして、その周囲を着色剤を含む感熱剤でコートする方法が考えられている。

E. Schlöman⁸²⁾ の研究によれば、潜像を作っている磁気信号の波長とトナーの粒径との間に選択的な関係が成立するために、トナーの粒径に応じて着色剤の色を3原色にしておくと、カラーのマグネトグラフィが可能であると述べている。

8. 磁性塗料に残された諸問題

これまで記した通り、磁性塗料は塗料の中でも特殊な位置を占め、従来の塗料に比較して顔料分散、塗装技術などの点では、はるかに高い水準が要求されているのではなかろうか。したがって、それなりにかかえている問題も大きく、未解決に残されている点も少なくない。以下に著者の私見も交えて具体的問題の二、三をご紹介します。ご検討、ご教示をいただければ幸いです。

8.1 無欠陥塗膜の製造法

磁性膜の表面と磁気ヘッドのギャップとは、できるだけ密着していることが必要である。もし、それらの間にわずか数 μ の間隙があると、指数関数的に出力が低下し、信号のミスや S/N 比低下の原因となる。したがって、塗膜表面は鏡のように平滑で、その上には磁性膜全面、全長に渡ってごくわずかの異物、ブツ（顔料の塊）が無いことが理想である。ところが実際には、図-10 に示すように異物付着をまぬがれることができず、歩留り低下の最大の原因となっている。

いま1例として1巻 720m、幅 12.4 mm のコンピュータテープの場合を考えてみよう。このテープに通常の記録条件、すなわち 9 チャンネルで 800 BPI (1 inch 当たり 800 ビット) でデジタル信号を記録すると、全情報信号の数は約 2×10^8 ビットとなる。コンピュータテープの規格の中には、全面に渡ってミスパルスが1ビット以下という場合もあるので、塗膜表面にごく微小なブ

図-10 磁性膜上の突起物 (×100)

ツがたった1個でもあれば、もうそのテープは全巻不合格となる。

このため高級な磁気テープは高度の無塵室で塗布され、塗料も精密にフィルターされているが、それでも未だ完全ではない。

これを一挙に解決することを目的として、著者らはかつてアセテートフィルムを製造する時のように、表面が平滑な無終端の金属ベルトの上に磁性塗料をキャストイングして乾燥させ、さらにその上からベースとなるプラスチックをコーティングし、乾燥後にベルトからはがして磁気テープを製造することを試みたことがある。しかし、この場合は塗膜は完全に無欠陥となるが、ベース材料に制約を受け、十分目的を達し得なかった。

8.2 磁気配向度の増大

6.項で述べたように、針状磁性粉を用いた塗料では、電磁特性中の感度を上げるために、針状の長軸方向を記録方向と同じ方向に磁場を用いて配向させている。いわゆるオリエンテーションである。

しかし、実際には図-11に示すように、並べたとはいえないながら未だ不完全で、あらぬ方向を向いている粒子が無数に存在している。著者はマッチ箱のマッチ棒のように完全に並べることを夢みているが、これがきわめてむずかしい。並河らは³⁸⁾、この並び方をX線の極点回転図形法を用いて解析し、磁場配向でなく機械的配向によれ

ば、現在よりもさらに配向度が向上することを確かめているが、工業的には未だ適用されていない。

また、配向度を上げるためには磁性粉の針状比と分散性も良好でなければならず、最近の磁性粉の開発方向は、磁性の改善よりもむしろこの問題解決の方に重点指向しているようである。

8.3 塗膜の乾燥機構の解明

磁性膜に限らず、一般に塗料が乾燥して固体被膜になるまでの過程は、最終的な塗膜物性と密接な関係があると考えられる。たとえば、色分け、顔料の浮き、パーナートセルなどの発生は、その一つとされている。

磁気記録媒体の場合も前述のように、配向磁場の存在下で顔料粒子が一方方向に整列し、そのままの状態乾燥固化されることが望ましいので、この配列を乱そうとする溶剤蒸発の過程は粒子の配列状態、すなわち媒体の電磁特性と大いに関係があるはずである。しかし、著者の知る範囲では、磁性膜の乾燥機構と電磁特性とを論じた報告は皆無といっても過言ではない。著者は残念ながら同じことが一般の着色用塗料などにおいて、どの程度にこの動的過程が明らかにされているかを知らないが、もし十分に解明されていたら、その実験方法、解析法を学び直ちに磁性塗料にも適用する必要を痛感する。もし、これにより塗膜形成過程を意のままに制御できるとしたら、先の配向度もさらに改善され、また S/N 比も向上されると予想されるので、その期待はまことに大きい。

8.4 より高度な顔料分散法の追求

磁性塗料の製造で述べたように、現在一般的に用いられている分散機はボールミルあるいはサンドミルの類である。このため所定の分散状態を得るには、ボールミルでは数十時間を要し、またサンドミルでは時間は短縮されても塗料の粘度に大幅な制約を受けるなど、各々に難点がある上に、得られた分散度も未だ十分ではない。もし、現在よりもさらに高度な分散性が工業的に可能な範囲で得られれば、前述の配向度、表面平滑性が改善され、より理想に近づくことが可能となる。

このため、磁性塗料のカラーチップ化、あるいはフラッシングなども有望な方法の一つと考えられるが、未だ成功した例は発表されていない。もし、磁性粉メーカーあるいは塗料メーカーで、易分散型の磁性粉、カラーチップ、あるいはミルベース状のものを開発し、それにシンナーを簡単に加えるだけで高度に分散した磁性塗料ができたとすれば、新しい市場が約束されるのではなかろうか。

図-11 磁気テープ表面のSEM写真
(矢印は磁気配向方向)

9. お わ り に

以上、磁性塗料の基礎とその応用について、現状とその問題点をご紹介した。進歩、変遷の激しい分野でもあり、各企業の機微に触れることも多いので十分に解説し得ない部分もあるが、大方のお許しを請う次第である。

最後に本稿をまとめるに当たり、かねてよりご指導をいただいている東工大名誉教授星野愷博士、発表の機会を与えていただいた東京磁気印刷株式会社の沢村嘉一社長はじめ多くの方々、執筆に当たり、ご援助を願った同社保坂洋博士に厚く謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) S. J. Begun : Magnetic Recording, Thermionic Products Ltd., London (1949)
- 2) C. D. Mec : The Physics of Magnetic Recording, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1964)
- 3) H. G. M. Spratt : Magnetic Tape Recording, Heywood Book, London (1964)
- 4) A. S. Hoagland : Digital Magnetic Recording, J. Wiley & Sons, New York (1963)
- 5) 多田正信 : 磁気録音機, オーム社 (昭 28)
- 6) 大津光一 : テープレコーダー, オーム社 (昭 34)
- 7) 鈴木桂二 : ビデオテープレコーダー, 共立出版 (昭 36)
- 8) 川又 晃 : デジタルテープ録音, 共立出版 (昭 34)
- 9) 星野 愷 : 新しい工業材料の科学, 複合材料, 電子工業用材料, 磁気テープ p. 27~123, 金原出版 (昭 44)
- 10) 木沢 誠 : 磁気テープ読本, データ・ネット社 (1969)
- 11) V. Poulson, U. S. Patent, 661619 (1899. 7. 8)
- 12) 永井健三, 五十嵐悌二 : 特許 13699 (1940)
- 13) Pfeumer : German Patent 500,900 (1928. 1. 31)
- 14) Marvin Camras : 特許出願公告, 昭 26-7776
- 15) 佐藤, 横山, 星野 : 工化誌, 65, 1336 (1962)
- 16) L. Néel : Compt. rend., 224, 1480 (1947)
- 17) W. P. Haller : U. S. Pat. 3, 573, 980
- 18) 梅木, 柴田, 高田 : 特開昭 48-87397
- 19) F. E. Luborsky : J. Appl. Phys., 28, 344 (1957)
- 20) 岩崎 : 応物, 33, 613 (1964)
- 21) Stegherr : Werkstoffe u. Korrosion, 23, 180 (1972)
- 22) Kawasaki, Higuchi : I. E. E. E. Trans. on Magnetism **MAG 8**, 552 (1972)
- 23) 渡辺 : 工化誌, 71, 1806 (1968)
- 24) 瀬戸, 天谷, 梅屋 : 材料, 16, 537 (1967)
- 25) W. K. Grimwood et al. : I. E. E. E. Transactions on Magnetism, **MAG-3**, 49 (1967)
- 26) Newman : Thesis for P. H. D. Univ. of Santa Clara. U. S. A (1968)
- 27) 枋原 : 印刷情報, 35, 26 (1975)
- 28) S. S. Rapell : U. S. Patent No. 3215572 (1965)
- 29) E. Sabelman : U. S. Patent application 235, 295.
- 30) 窪田 : 画像と情報の記録, 電子通信学会 (1975)
- 31) 坂井他 : 文字・図形の認識機械, 情報科学講座 E 19・2, 共立出版 (1967)
- 32) E. Schlöman : Digest of International Magnetic Conference, 1973, pp. 5・3, Washington, U. S. A.
- 33) T. Namikawa et al. : Transaction on Magnetism **MAG-9**, 188 (1973)