

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
H01F 41/02

(45) 공고일자 1990년05월 19일  
(11) 공고번호 특 1990-0003479

(21) 출원번호	특 1987-0001268	(65) 공개번호	특 1987-0008342
(22) 출원일자	1987년 02월 16일	(43) 공개일자	1987년 09월 25일
(30) 우선권 주장	30638 1986년 02월 17일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쯔이도오아쓰가가가구 가부시기가이샤 도쓰까 야스아끼 일본국 도요교오도 지요다구 가스미가세끼 3조오메 2반 5고		
(72) 발명자	오오에 타카시 일본국 가나가와켄 요코하마시 사카에구 이이지마쵸 2882, 미쯔이도오아 쓰이이지마 AP 3-19 나가이 미노루 일본국 가나가와켄 요코하마시 사카에구 나카노쵸 1071-2 미쯔이도오 아 쓰나카노빌리지 402 모모타리 요시타카 일본국 가나가와켄 요코하마시 아사히구 카미시라네쵸 774-137		
(74) 대리인	신중훈		

**심사관 : 임평섭 (특허공보 제1877호)**

**(54) 영구자석 및 영구자석의 제조방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

영구자석 및 영구자석의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 결합재를 사용한 영구자석 및 그 제조방법에 관한 것이다. 영구자석으로서는 페라이트 분말을 소결한 소위소결 자석이 종래부터 공지되고 있으며, 각종 용도로 사용되고 있다. 또 근년, 사마륨, 코발트로 대표되는 강자성을 가진 희토류 금속과 철족금속을 주 구성요소로 하는 금속간화합물(이하, 희토류 금속간 화합물이라 칭한다)이 개발되어 왔다.

그런데 소결자석은 자기 성능이 높은 반면 단단하여 부서지기 쉬운 성질이 있기 때문에 성형가공성이 나쁘고, 또 치수정밀도에 문제가 있으므로, 자성분말을 유기물수지(이하, 수지라 칭한다)로 분선시켜, 성형한 소위 플라스틱 마그네트가 개발되기에 이르고 있다. 그리고 이 목적에 사용하는 자성분말은 종래 페라이트가 주체하나, 이와 같은 플라스틱 마그네트는 소결자석에 비해서 자력이 약하기 때문에, 근년 강자성을 가진 희토류 금속간 화합물의 자성분말을 사용한 플라스틱 마그네트가 개발되기에 이르고 있다(일본국 특개소 49-3196, 동 특개소 50-143715, 동 특개소 54-16698).

그런데 근년 플라스틱 마그네트를 사용한 기기의 용도가 확대됨에 따라 그 사용조건이 엄격하게 되는 경향이 있으며, 특히 고온에서의 치수안정성, 내수성, 내유, 내용제성이 뛰어난 플라스틱 마그네트의 공급이 강하게 요망되고 있다.

플라스틱 마그네트는 원료 자성분말의 조성, 결합재로서의 수지의 종류나 성형체의 형상 등에 의해 그 특성이 다른 것은 물론이나, 총합적으로 볼 때 성형성이 뛰어나고 제조공정에 있어서 치수안정성, 내수성, 내유, 내용제성을 가지기 위해서는 결합재로서의 수지의 성능이 가장 중요하게 된다.

종래 플라스틱 마그네트용의 수지로서는 폴리아미드, 폴리올레핀 등의 열가소성수지(일본국 특개소 59-5218), 에폭시, 페놀 등의 열경화성 수지(일본국 특개소 54-16698)가 사용되고 있다. 그 사용량은 자기 특성과 물리적 강도와와의 관계에서 통상 55~12체적%(약 15~2중량%) 정도의 범위에서 사용되고 있다.

그런데 종래부터 사용되고 있는 수지의 열 팽창률은  $5 \sim 15 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  정도로 높고, 고온에서의 치수안정성이 나쁘다. 내유, 내용제성이 뛰어난 수지는 있으나, 고온에서의 치수안정성, 내수성까지 겸비한 수지는 없었다.

본 발명의 목적은 상기한 모든 점에 비추어 이루어진 것으로서, 본 발명의 주된 목적은 성형성이 뛰

어나고 제조공정에 있어서 치수안정성, 자기 특성을 유지하고, 얻어진 성형체가 고온에서의 치수안정성, 내수성, 내유, 내용제성이 뛰어난 영구자석 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토하여, 드디어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명은, 제1의 관점에서 희토류 자성분말 및 결합재로서 폴리카르복시산과 폴리올의 에스테르화 반응생성물 및 그 에스테르화 반응생성물과 부가반응에 의해 가교되는 화합물을 주성분으로서 함유하는 성형체로 이루어지고, 상기 결합재, 성분이 경화처리되어 있는 영구 자석에 있다.

본 발명은, 제2의 관점에서, 희토류 자성분말 및 결합재로서 폴리카르복시산과 폴리올의 에스테르화 반응생성물 및 그 에스테르화 반응생성물과 부가반응에 의해 가교되는 화합물을 사용해서 성형체를 조제하고 성형과 동시에 또는 성형 후에 가열경화 처리를 행하는 영구자석의 제조방법에 있다.

본 발명에서 사용하는 희토류 자성분말로서는, 예를 들면  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , Nd-Fe-B 등의 표시로 공표되고 있는 희토류 금속간 화합물을 주제로 하는 희토류 자석의 분말(바람직하게는, 약 1~50  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 가진 미세분말)의 1종 또는 2종 이상을 사용한다.

상기 에스테르화 반응 생성물을 얻기 위하여 사용하는 폴리카르복시산으로서, 실용적으로는 예를 들면 말레산, 무수말레산, 푸마로산, 프탈산, 무수프탈산, 시트르산, 이소시트로산, 아코니트산, 트리카르발린산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 등의 폴리카르복시산의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

상기 에스테르화반응 생성물을 얻기 위하여 사용하는 폴리올로서는, 실용적으로는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 분자량 600 이하의 폴리에틸렌글리콜, 분자량 600 이하의 폴리프로필렌글리콜, 글리세린, 디글리세린, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 부탄디올 등의 폴리올의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

에스테르화반응은, 140℃내지 160℃ 부근의 온도에서 2~7시간 행해지며, 고체상태 내지 고점조상태의 생성물을 얻을 수 있다. 필요에 따라서 반응에 의해 생성되는 수분량이나 산가 및 원료조성으로 부터 에스테르화반응의 진행도를 확인할 수 있다.

에스테르화반응 생성물을 얻는 데 사용되는 폴리카르복시산과 폴리올의 사용량비는, 각각이 1개의 분자중에 가진 카르복시기, 수산기의 수의 조합을 고려해서 적당히 결정되나, 에스테르화반응 생성물중의 유리카르복시기의 수와 유리 수산기의 수의 비로 표시하면, 0.3~3 또는 0.5~2가 되게 사용하는 것이 바람직하다.

이와 같이 유리카르복시기가 수산기가 존재하면 예를들면 가열 등에 의해서 가교반응이 일어나나 본 발명에 있어서는 도 에스테르화반응 생성물과 부가반응에 의해 가교되는 화합물을 존재시켜서 경화를 행함으로써 결합재의 가교도를 보다 한층 높인다.

상기 에스테르화 반응 생성물과 부가반응에 의해 가교되는 화합물로서는 에폭시화합물이나 이소시아나산염화합물이 바람직하며 특히 에폭시화합물이 바람직하다. 에폭시화합물로서는, 비스페놀 A, 노볼락형페놀수지, 하이드로퀴논 등과 에피클로로하이드린의 반응에 의해 얻어지는 디글리시딜에테르계, 디글리시딜프탈산 등의 디글리시딜에스테르계 에폭시 화합물, 환식 지방족계 에폭시 화합물, 복소환식계 에폭시 화합물 등을 사용한다. 에폭시당량(1g당량의 에폭시기를 함유하는 수지량)은 500이하가 바람직하다.

이소시아네이트 화합물로서는 디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트 등을 사용한다.

본 발명의 영구자석에 있어서의 희토류 자성분말의 함량은 85~99중량%, 또는 93~98.8%, 결합재로서의 상기 에스테르화 반응 생성물 및 그 에스테르화 반응 생성물과 부가반응에 의해 가교되는 화합물의 경화반응생성물의 함량은 15~1중량%, 또는 7내지 1.2중량%가 바람직하다.

본 발명의 영구자석을 제조하는 데는 먼저 상기 희토류 자성분말, 에스테르화반응 생성물 및 가교성분의 혼합물을 혼합하고 충분히 혼연한 후 공지의 압출, 사출, 압축 등의 방법을 사용하여 성형하여 성형과 동시에 또는 성형후에 예를 들면 가열에 의한 경화처리를 행한다. 가열경화처리는 예를 들면 가교성분의 화합물로서 에폭시 화합물을 사용하는 경우는 150~200℃, 이소시아네이트 화합물을 사용하는 경우는 상온 100℃에서 10~60분간 정도 행해진다. 성형, 가열 경화처리 후 냉각하고 착자(着磁)함으로써 본 발명에 관계되는 영구자석이 얻어진다.

성형과 가열경화처리의 시기에 대해서는 공업적으로는 성형속도와 가열경화 속도에서는 전자의 쪽이 대폭적으로 빠르기 때문에 성형과 가열경화를 오단으로 분리하는 편이 비용적으로 유리하다.

성형체의 형상은 본 발명의 영구자석의 용도에 따라 적당하게 선택된다.

#### [실시예 1]

시트르산 1몰과 에틸렌글리콜 1몰의 에스테르화 반응에 의해 얻어진 생성물중의 수분을 가열제거하고, 그의 2.5g에 비스페놀계에폭시수지(일본국 油化 社 제품, 에피고트 834) 1.5g을 테트라히드로푸란에 용해시킨것을 가하였다.  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  자성분말(입경, 약 3~60  $\mu\text{m}$ ) 76g을 가하여 유발중에서 혼연 후, 진공하에서 테트라히드로푸란을 제거하고, 그 후 형에 장입시키고 자장중에서 압력 4t  $\text{cm}^2$ 에서 압축성형을 행하였다. 이때의 시료형상은 20  $\phi \times 10 \text{ mm}$ 이었다. 다음에 그 성형체를 200℃×20분 가열경화하고, 냉각 후 착자된 것을 시료로 사용하여 각종 평가 테스트를 실시하였다. 결과를 제1표 및 제2표에 기재한다.

#### [실시예 2]

1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 1몰과 에틸렌 글리콜 2몰의 에스테르화 반응에 의해 얻어진 생성물중의 수분을 가열제거하고, 그의 25g에 테레프탈산디글리시딜에스테르를 2.5g 가하여 유발에서 분쇄하여 분말상으로 하였다. 그 후,  $\text{SmCo}_5$  자성분말(입경, 약  $5 \sim 10 \mu\text{m}$ ) 95g을 가하고, 유발중에서 혼연 후 형에 삽입하여 실시예 1과 같은 조작을 행하여, 성형체를 얻어 각종 평가 테스트를 실시하였다. 결과를 제1표 및 제2표에 기재한다.

[실시예 3]

시트르산 1몰과 트리메틸올프로판 1몰의 에스테르화 반응에 의해 얻어진 생성물중의 수분을 가열제거하고, 그의 15g에 하이드로퀴논 디글리시딜에테르를 1.5g 가하여, 유발에서 분쇄하고 분말상으로 하였다. 그 후,  $\text{Na-Fe-B}$  자성분말(입경, 약  $44 \sim 105 \mu\text{m}$ ) 97g을 가하여, 유발중에서 혼연 후, 형에 삽입하고, 실시예 1과 같은 조작을 행하여 성형체를 얻고, 각종 평가 테스트를 실시하였다. 결과를 제1표 및 제2표에 기재한다.

[실시예 4]

1,2,3,4-부탄테트라카르복시산 1몰과 펜타에리스리톨 0.5몰, 프로필렌글리콜 0.5몰과의 에스테르화 반응에 의해 얻어진 생성물중의 수분을 가열제거하고, 그의 1.5g에 하이드로퀴논 디글리시딜에테르를 1.5g 가하여 유발에서 분쇄하고 분말상으로 한 후,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  자성분말(입경,  $3 \sim 60 \mu\text{m}$ ) 97g을 가하여 유발중에서 혼연 후, 형에 삽입하고, 실시예 1과 같은 조작을 행하여 성형체를 얻어 각종 평가 테스트를 하였다. 결과를 제1표 및 제2표에 기재한다.

[실시예 5]

$\text{Sm}_2\text{C}_{17}$  자성분말(입경, 약  $5 \sim 10 \mu\text{m}$ ) 97g, 시트르산 7몰과 에틸렌글리콜 2몰로부터 얻어진 에스테르화 반응물 1.5g, 디페닐메탄 디이소시아네이트(고순도품) 1.5g, 아세톤 10ml를  $15^\circ\text{C}$  이하, 건조 질소 기류하의 유발중에서 혼연 후, 진공하에서 아세톤을 제거하고, 그 후에 실시예 1과 같은 조작으로 성형하였다. 그 후,  $50^\circ\text{C}$ 에서 60분 가열경화 반응을 행하고, 냉각 후 착자된 것을 사용하여 각종의 평가테스트를 실시하였다.

[비교예 1]

에폭시수지(일본국 油化 社 제품, 에피코트 834, 에폭시 당량 450~500) 4.76g과 이미다졸계 경화제 0.24g의 혼합물에  $\text{Sm}_2\text{C}_{17}$  자성분말(입경, 약 3내지  $60 \mu\text{m}$ ) 95g을 가하여 유발중에서 혼연 후, 형에 장입시키고, 자장중에서 압력  $4\text{t}/\text{cm}^2$ 에서 압축성형을 행하였다. 이때의 시료형상은  $20 \phi \times 10 \text{ mm}$ 이었다. 다음에 그 성형체를  $150^\circ\text{C} \times 4$ 시간 가열 경화시키고, 냉각 후 착자된 것을 시료로 사용하여 각종의 평가 테스트를 실시하였다. 결과를 제1표 및 제2표에 기재한다.

[비교예 2]

에폭시수지(일본국 油化 社 제품, 에피코트 828 에폭시 당량 180내지 200) 1.85g과 폴리아미드수지(아민가, 200~230) 1.15g의 혼합물에  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  자성분말(입경, 약  $3 \sim 60 \mu\text{m}$ ) 97g을 가하여, 비교예 1과 같은 성형을 행한다. 얻어진 성형체를  $150^\circ\text{C} \times 30$ 분 가열 경화하고, 냉각 후 착자된 것을 시료로 사용하여 각종의 평가 테스트를 실시하였다. 결과를 제1표 및 제2표에 기재한다.

[비교예 3]

에폭시수지(에피코트 828) 2.5g과 페놀노볼락계 경화제 0.5g의 혼합물에  $\text{Sm}_2\text{Co}_5$  자성분말(입경, 약  $5 \sim 10 \mu\text{m}$ ) 97g을 가하여, 비교예 1과 같은 성형을 행한다. 얻어진 그 성형체를  $180^\circ\text{C} \times 60$ 분 가열경화하고, 냉각 후 착자된 것을 시료로 사용하여 각종의 평가 테스트를 실시하였다. 결과를 제1표 및 제2표에 기재한다.

상기 실시예 및 비교예로부터 명백한 바와 같이 본 발명에 관계되는 영구 자석은 성형성이 우수하고, 또 가열경화 처리 후에도 치수안정성 자기 특성을 유지하고 있다. 또한 동시에 내유, 내용제성에 우수하고, 치수변화도 거의 없으며, 자기 특성도 양호하였다. 특히 내수성의 촉진 테스트로서의 내저비(耐煮沸) 테스트에서는 치수변화가 전연없고, 자기 특성도 양호하며, 우수한 내수성을 가지고 있다. 또 내열성 테스트에 있어서도 치수변화가 전연 없고 자기 특성도 실용상 문제가 없는 결과를 나타내었다.

[표 1]

	가열경화 처리전후의 변화		성형성
	치 수 변 화	최대 에너지적(積) 변화율(%)	
실시에 1	1% 미만	1% 이하	양호
실시에 2	1% 미만	1% 이하	양호
실시에 3	1% 미만	1% 이하	양호
실시에 4	1% 미만	1% 이하	양호
실시에 5	1% 미만	1~1.5%	양호
비교예 1	1% 미만	2~ 5%	양호
비교예 2	대자력(帶磁力)에서 성형체 붕괴되어 측정불능		양호
비교예 3	1% 미만	1% 이하	양호

[표 2]

	내 수 성		내용성(상온×1060hrs)**				내용제성(상온×1060hrs)**								내열성**	
	내저비(耐熱劣)테스트 (100hrs)		치수변화율(%)		감자율(減磁率) (%)		치수변화율(%)				감자율(%)				120℃×1000hrs (공기중)	
	치수변화	감자율(%)	기재유	그리스	기재유	그리스	변경	페탄올	아세톤	트리클로로 로에틸렌	변경	페탄올	아세톤	트리클로로 로에틸렌	치수변화 율(%)	감자율 (%)
실시에 1	1%미만	1.0	0.1미만 변화없음	0.9	0.8	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	1.0	1.0	0.2	0.1미만	3.3	
실시에 2	1%미만	0.8	0.1미만 변화없음	1.1	1.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	1.1	1.0	0.2	0.1미만	4.1	
실시에 3	1%미만	1.2	0.1미만 변화없음	1.0	1.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	1.0	1.0	0.2	0.1미만	4.5	
실시에 4	1%미만	1.1	0.1	0.1	1.2	1.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.1	1.0	0.2	0.1미만	4.6	
실시에 5	1.7%**	0.1	0.1	0.1	1.2	1.2	0.3	0.7	0.4	0.2	0.5	1.4	1.3	0.5	0.7	5.1
비교예 1	13시간 침지에서 제격형 상온 19.9%로 되어 테스트 모중지		1.5	1.4	1.5	1.4	0.5	0.9	0.9	0.6	1.0	2.2	2.0	1.2	2.8	6.1
비교예 2	20시간 침지에서 제격형 상온 18.4%로 되어 테스트 모중지		1.2	1.0	1.4	1.4	0.5	0.8	0.8	0.6	0.8	1.5	1.4	0.9	2.3	5.4
비교예 3	9시간 침지에서 성형체의 일부가 붕괴되기 때문에 테스트중지		1.0	1.0	1.2	1.2	0.5	0.9	0.8	0.6	1.0	2.2	2.0	1.2	3.5	5.6

주) \* 1 : 제 1 표의 결과를 근거로 하여 성형체를 감자(減磁)시킨 후 가열경화처리를 행하고, 냉각 후 다시 착자된 것을 시료로 하였다.

\* 2 : 상압하에서 비등수중에 100시간 침지후 치수변화, 감자율을 측정하였다.

\* 3 : 상온, 상압하에서 각 오일중 1060시간 침지 후 치수변화, 감자율을 측정하였다.

\* 4 : 120℃의 공기중에서 1000시간 방치시킨 후 치수변화, 감자율을 측정하였다.

\* 5 : 상온하에서 비등수중에 30시간 침지후 치수변화, 감자율을 측정하였다.

상기에서 설명한 본 발명에 관계되는 영구자석은 열 팽창률이 자성분말의 열 팽창률에 가깝기 때문에 고온하에서도 치수변화가 없고 우수한 내수성, 우수한 내유, 내용제성과 함께 가혹한 환경하에서도 사용 가능하며, 영구자석의 적용 영역을 확대한 것이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

히토류 자성분말 및 결합재로서 폴리카르복시산과 폴리올의 에스테르화 반응 생성물 및 그 에스테르화반응 생성물과 부가반응에 의해 가교되는 화합물을 주성분으로서 함유하는 성형체로 이루어지고, 상기 결합제 성분이 경화처리됨을 특징으로 하는 영구자석.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서 폴리카르복시산이 말레산, 무수말레산, 프마르산, 프탈산, 무수프탈산, 시트르산, 이소시트르산, 아코니트산, 트리카르발릴산 및 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산으로 구성되는 군중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 폴리카르복시산임을 특징으로 하는 영구자석.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서 폴리올이 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 분자량 600이하의 폴리에틸렌글리콜, 분자량600 이하의 폴리프로필렌글리콜, 글리세린, 디글리세린, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 부탄디올로 구성되는 군중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 폴리올임을 특징으로하는 영구자석.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서 에스테르화반응 생성물중의 유리카르복시기의 수와 유리수산기의 수의 비가 0.3~3의 범위임을 특징으로 하는 영구자석.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서 에스테르화반응 생성물과 부가반응에 의해 가교되는 화합물이 에폭시화합물 또는 이소시아네이트 화합물임을 특징으로 하는 영구자석.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서 결합재의 함량이 1내지 15중량%임을 특징으로 하는 영구자석.

### 청구항 7

히토류 자성분말 및 결합재로서 폴리카르복시산과 폴리올의 에스테르화 반응 생성물 및 그 에스테르화반응 생성물과 부가반응에 의해 가교되는 화합물을 사용하여 성형체를 조제하고, 성형과 동시에 또는 성형 후에 가열경화 처리를 행함을 특징으로 하는 영구자석의 제조방법.

### 청구항 8

제 7 항에 있어서 폴리카르복시산이 말레산, 무수말레산, 프마로산, 푸탈산, 무수푸탈산, 시트로산, 이소시트르산, 아코니트산, 트리카르발릴산 및 1,2,3,4-부탄테트라카르복시산으로 구성되는 군중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 폴리카르복시산 임을 특징으로 하는 영구자석의 제조방법.

### 청구항 9

제 7 항에 있어서 폴리올이 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 분자량 600이하의 폴리에틸렌글리콜, 분자량600이하의 폴리프로필렌글리콜, 글리세린, 디글리세린, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 부탄디올로 구성되는 군중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 폴리올 임을 특징으로 하는 영구자석의 제조방법.

### 청구항 10

제 7 항에 있어서 에스테르화반응 생성물중의 유리카르복시기의 수와 유리수산기의 수의 비가 0.3~3의 범위임을 특징으로 하는 영구자석의 제조방법.

### 청구항 11

제 7 항에 있어서 에스테르화반응 생성물과 부가반응에 의해 가교되는 화합물이 에폭시화합물 또는 이소시아네이트 화합물 임을 특징으로 하는 영구자석의 제조방법.

### 청구항 12

제 7 항에 있어서 결합재의 함량이 1~15중량%임을 특징으로 하는 영구자석의 제조방법.