

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
B29C 71/00  
C08J 3/28

(45) 공고일자 1991년08월21일  
(11) 공고번호 91-006349

(21) 출원번호	특1987-0002797	(65) 공개번호	특1987-0008933
(22) 출원일자	1987년03월26일	(43) 공개일자	1987년10월22일
(30) 우선권주장	61-67868 1986년03월26일 일본(JP)		
(71) 출원인	폴리플라스틱스 가부시끼가이샤 고니시 히코이찌 일본국 오오사카후 오오사카시 히가시구 아쓰미마찌 2쵸오메 30반지		

(72) 발명자 아사다 다다히로  
일본국 교오도후 기다구 가미가모 기다오오지쵸오 34-1  
히지가따 겐지  
일본국 시즈오카켄 후지시 미야시다 324  
이시가와 다카유키  
일본국 시즈오카켄 시미즈시 오끼쵸 이노우에쵸오 727

(74) 대리인 장용식

**심사관 : 조인제 (책자공보 제2432호)**

**(54) 중합체 압전물질**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

중합체 압전물질

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 방향족 히드록시카르복실산 잔기를 포함하고 용융상태에서 비등방성(anisotropism)을 나타내는 폴리에스테르 성형품을 열-엘렉트릿 시킴으로써 얻은 중합체 압전(piezoelectric)물질에 관한 것이다.

중합체 강유전성(ferroelectric)물질이, 열-엘렉트릿 시킬 때 압전물질 또는 파이로전기물질로서 사용되어 엘렉트릿(electret)소자를 제공할 수 있음은 본분야 숙련자에게 공지되어 있다. 이러한 압전 물질의 공지의 예들은 플루오르화 폴리비닐리덴, 폴리트리플루오로에틸렌 및 시안화 폴리비닐리덴-비닐아세테이트 공중합체를 포함한다.

이들 중합체 압전물질은 유연하고 넓은 면적의 필름으로 쉽게 만들 수 있다. 무기압전물질이 지니지 않는 중합체의 양호한 성형특성 때문에 그들은 넓은 범위의 응용분야를 발견함이 기대된다. 그러나, 이들 중합체 압전물질은 그들이 사용되는 온도로 제한된다. 이것은 압전특성이 중합체의 고차원 구조로부터 유도된다. 환언하면, 분자쇄의 쌍극자 모멘트의 방향이 중합체를 열-엘렉트릿 시킬 때 변화하고 동결되기 때문이다. 그러므로 그들은 약 140 내지 160℃보다 높은 온도에서 사용될 수 없다.

상기한 문제에 비추어, 본 발명자는 고온에서 사용될 수 있고 쉽게 열-엘렉트릿 시킬 수 있는 새로운 중합체 압전물질을 개발하는 광범위한 연구를 수행하였다. 이 연구에서, 본 발명자는 용융상태에서 비등방성을 나타내는 중합체, 또는 액정중합체는 분극배향에 대해 쉽게 이동성이라는 사실에 주목하였다. 분자쇄에 방향족 히드록시카르복실산 잔기를 함유하는 것은 쌍극자의 비등방성을 가짐을 발견하였다. 이 발견은 본 발명을 가져왔다.

따라서, 본 발명은 용융상태에서 비등방성을 나타내는 방향족 히드록시카르복실산 잔기를 함유하는 폴리에스테르 및/또는 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르를 같은 분자쇄에 부분적으로 함유하는 폴리에스테르의 성형품을 열-엘렉트릿 시킴으로써 얻은 중합체 압전물질에 관한 것이다.

본 발명에서 사용된 폴리에스테르는 용융상태에서 광학 비등방성을 나타내는 중합체 조성물이다. 이것은 일반적으로 서모트로픽 액정중합체의 범주에 속한다.

비등방성 용융상을 형성하는 중합체는 중합체 분자쇄가 용융상태에서 정연한 평행배열을 가짐하도록 허용하는 특성을 갖는다. 분자가 이러한 방법으로 배열되는 상태를 액정상태라 일컫는다. 이와 같은 중합체는 보통 얇고 길며 편평한 구조를 갖고 분자의 장축을 따라 높은 강성을 갖는 단량체로부터

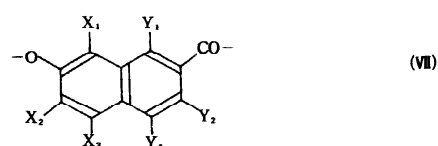
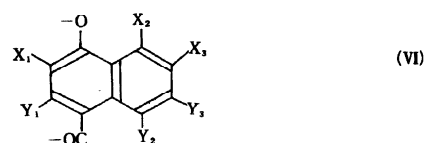
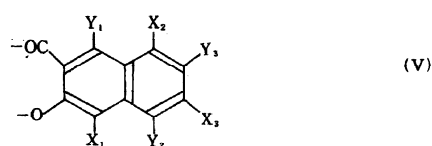
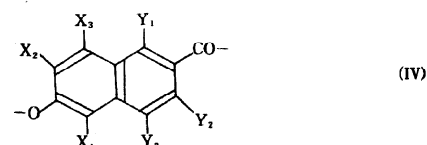
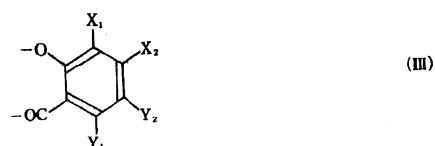
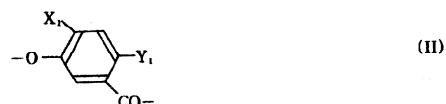
보통 제조되며 서로 동축 또는 평행인 복수의 색연장 결합을 갖는다.

비등방성 용융상의 특성은 교차니콜 프리즘을 사용하여 통상의 편광시험으로 구할 수 있다. 더 구체적으로는, 질소분위기에서 라이프(Leitz) 열판상에 놓인 샘플을 관찰함으로써 40배 확대의 라이프 편광현미경으로 특성들을 구할 수 있다. 중합체는 광학적으로 비등방성이다. 즉 교차니콜 프리즘 사이에 놓일 때 빛을 투과한다. 샘플이 광학적으로 비등방성일 때, 편광은 정지상태에서도 그것을 통해 투과될 수 있다.

본 발명의 수지성형품은 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르가 방향족 히드록시카르복실산 잔기와 그의 방향족 치환유도체 잔기를 함유하는 것임을 특징으로 한다. 히드록실기와 카르복실기는 바람직하게는 방향족 고리에 직접 치환되어야 하고, 히드록실기와 카르복실산기는 같은 방향족 고리 또는 다른 방향족 고리에 있을 수 있다. 어느 경우에도 그들은 방향족 고리 화합물의 같은 분자에 있어야 한다. 방향족 히드록시카르복실산 수지는 바람직하게는 히드록시벤조산 잔기, 히드록시나프토산 잔기 및 그들의 방향족 치환유도체 잔기로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 종류로 구성된 화합물이어야 한다.

방향족 치환유도체 잔기는 히드록시카르복실산 화합물의 분자내 쌍극자 모멘트에 비등방성을 부여하고 이러한 비등방성을 부여하는 치환위치에 있는 기능기로부터 선택된 치환기를 가져야 한다. 게다가, 방향족 치환유도체 잔기의 치환기는 히드록실기와 카르복실기가 연결되는 방향족 고리상에 탄소원자를 연결하는 선의 방향으로 쌍극자 모멘트에 비등방성을 부여하는 것이며 이러한 비등방성을 부여하는 치환위치에 있다.

바람직한 예들은 다음의 일반식 (I) 내지 (VII)로 나타낸 것들이다.



(상기 식에서  $X_1$ ,  $X_2$  및  $X_3$ 로 구성되는 기와  $Y_1$ ,  $Y_2$  및  $Y_3$ 로 구성되는 군은 히드록실기와 카르복실산기가 연결되는 방향족 고리상의 탄소원자를 그의 중심에서 연결하는 선을 직각으로 가로지르는 선에 의해 분리되며, 상기 기 각각은 쌍극자 모멘트가 서로 다른 치환기로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 종류이고, 같은 기는 쌍극자 모멘트 방향으로 서로 다른 것들은 포함하지 않으며, 각 기에서의

비치환 위치는 수소원자를 나타낸다.)

치환기는 시아노기, 니트로기, 알데히드기, 카르복실산 에스테르, 카르복실산기, 히드록실기, 수소, 할로겐 화합물, 아미노기, 아미노기, 아조기, 알콕시기, 알킬기, 페닐기, 아실기, 술폭시기, 및 실 파이드기로부터 선택된다. 바람직하게는 수소, 시아노기, 니트로기, 아세톡시기, 염소, 브롬, 페닐기, 알킬기, 메톡시기, 아미노기 및 알킬-치환된 아미노기로부터 선택된다.

용융상태에서 비등방성을 나타내는 상기한 폴리에스테르는 단일중합체 또는 블록 또는 그래프트 공 중합체일 수 있다. 후자의 경우에, 폴리에스테르 단편은 편광 배향할 수 없을지도 모르는 다른 폴리에스테르에 공중합된다. 다른 폴리에스테르는 방향족 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 종류이다.

용융상태에서 비등방성을 나타내는 중합체는 다른 열가소성 중합체에 포함될 수 있다. 그것은 혼화성 형태 또는 비혼화성 형태로 분산될 수 있다. 균일하게 분산성인 것이 바람직하며 그들의 예들은 방향족 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 포함한다.

용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르는 다양한 에스테르 형성공정에 의해 제조될 수 있다. 단량체 화합물들은 어떤 열 교환액체가 없이 용융애시돌리시스에 의해 반응시킬 수 있다. 이 공정에서, 단량체는 반응물질의 용융물을 형성하기 위해 가열된다. 반응이 진행함에 따라, 고체중합체 입자는 용융물에서 부유하기 시작한다. 축합반응의 최종단계에서 반응시스템은 아세트산 및 물과 같은 휘발성 부산물의 제거를 용이하게 하기 위해 배기시킬 수 있다.

슬러리 중합공정도 또한 본 발명에 사용하기에 적합한 완전한 방향족 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있다. 이 공정에서, 고체 생성물은 열교환 매체에서 현탁액의 형태로 얻어진다.

상기 응용 애시돌리시스 및 슬러리 중합공정중 어느 것에서도 완전한 방향족 폴리에스테르가 유도될 수 있는 유기단량체 반응물질이 주위온도에서 단량체의 히드록실기를 에스테르화함으로써 얻은 변형된 형태로(즉, 그들의 저급 아실 에스테르의 형태로)반응에 사용될 수 있다. 저급 아실기는 바람직하게는 약 2 내지 4탄소원자를 갖는다. 바람직하게는, 유기단량체 반응물질의 아세트산 에스테르가 반응에 사용된다.

또한, 카르복실산기를 에스테르화 시킴으로써 형성된 변형된 형태(즉, 페놀에스테르)도 반응에 사용될 수 있다. 용융 애시돌리시스와 슬러리 공정에 둘다 사용될 수 있는 촉매의 전형적인 예들은 산화 디알킬틴(예, 산화디부틸틴), 산화디아릴틴, 이산화티탄, 삼산화안티몬, 규산알콕시티탄, 알콕시화 티탄, 카르복실산의 알킬리금속 및 알칼리도금속염(예, 아세트산아연), 루이스산(예,  $\text{BF}_3$ ) 및 할로겐화수소와 다른 기체산(예,  $\text{HCl}$ )을 포함한다. 촉매는 일반적으로 단량체를 기준으로 약 0.001 내지 1중량 %, 특히 약 0.01 내지 0.2 중량 %의 양으로 사용된다.

본 발명에 사용하기에 적합한 방향족 중합체는 통상의 용매에 실질적으로 불용성이며 따라서 용해공정에서의 사용에 부적합하다. 그러나, 이들 중합체는 통상의 용융가공에 의해 쉽게 제조될 수 있다. 특히 바람직한 중합체는 파라 플루오로 페놀에 다소 용해성이다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 방향족 폴리에스테르는 약 1,000 내지 200,000, 바람직하게는 약 2,000 내지 50,000, 특히 약 3,000 내지 25,000의 무게-평균분자량을 갖는다.

분자량은 겔투과 크로마토그래피 또는 중합체 용액이 필요없는 다른 표준법, 예를 들면 압축성형필름 샘플을 사용하여 적외선에 의해 말단기를 구하는 것과 같은 방법에 의해 구할 수 있다. 분자량은 또한 펜타플루오로페놀의 용액을 사용하여 빛산란법에 의해 구할 수 있다.

상기한 방향족 폴리에스테르를 적어도 약 0.5dl/g, 예를 들면 60°C에서 펜타플루오로페놀중의 0.1 중량%용액에서 측정하바 약 0.5 내지 10.0dl/g의 고유 점도(I.V.)를 갖는다. 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르는 또 다른 강유전성 물질을 포함할 수 있다. 이러한 강유전성 화합물은 강유전성 물질로서 사용된 폴리에스테르의 특성을 향상시킨다. 강유전성 화합물은 무기화합물, 유기화합물 또는 중합체 화합물일 수 있다.

무기화합물의 예들은 석영, 티탄산 지르콘산납, 인산수소칼륨, 티탄산바륨, 티탄산납, 니오브산납, 니오브산리튬, 탄탈산리튬, 니오브산 바륨 스트론튬,  $\text{Pb}(\text{B}_1 \cdot \text{B}_2)\text{O}_3$ , 및  $\text{PbTiO}_3 \cdot \text{PbZrO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{B}_1 \cdot \text{B}_2)\text{O}_3$  (여기서,  $\text{B}_1$ 는 Mg, Co, Ni, Mn 또는 Zn을 나타내고  $\text{B}_2$ 는 Nb, Ta, Sb 또는 W를 나타낸다)이다.

유기화합물의 예들은 저분자량 액정화합물, 로셴(Rochelle)염, 및 황산트리글리신을 포함한다. 저분자량 액정화합물에 대한 설명은 마쓰모토 및 스노다(고오교오 쇼사카이)에 의한 "에끼쇼 노 사이신 기즈쓰"(Latest Technology of Liquid Crystals)와 켈커(K.Kelker)와 하츠(R.Hetz)에 의한 "액정의 핸드북(Handbook of Liquid Crystals)"에서 발견될 것이다.

중합체 화합물의 예들은 플루오로화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 시안화비닐리덴 및 클로로아크릴로니트릴의 중합체 및 공중합체를 포함한다.

본 발명에서 얻은 폴리에스테르는 시이트 또는 필름으로 형성될 때 보통 열-엘렉트릿시킨다. 열-엘렉트릿 시킨후, 그것은 편광배향을 갖는 분말의 형태로 사용될 수 있다. 이 분말은 또한 열경화성 또는 열가소성 수지로 분산될 수 있다.

열경화성 수지의 예들은 페놀수지, 에폭시수지, 멜라민 수지, 요소수지, 불포화 폴리에스테르수지, 및 알키드 수지를 포함한다.

열가소성 수지의 예들은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리비닐아세테이트, 염화폴리비닐, 염화폴리비닐리덴, 폴리스티렌, 아크릴수지, ABS수지, AS수지, BS수

지, 폴리우레탄, 실리콘수지, 플루오로플라스틱, 시안수지, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 황화 폴리페닐렌 및 산화 폴리페닐렌을 포함한다.

바람직한 것들은 방향족 폴리에스테르, 폴리카아보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트, 폴리아킬렌테레프탈레이트, 그리고 플루오르화 비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 시안화비닐리덴, 및 클로로아크릴로니트릴로부터 유도된 중합체 및 공중합체이다.

또 다른 용도로, 열-엘렉트릿화 분말을 포함하는 조성물질은 더 이상 열-엘렉트릿화될 수 있다.

열-엘렉트릿화는 본분야 숙련자에게 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 본 발명 폴리에스테르의 시이트 또는 필름의 양쪽을 전기전도를 위해 처리하고 전압을 가열하면서 시이트 또는 필름에 가한다. 전압적용은 연속적으로 또는 간헐적으로(펄스로)수행될 수 있다. 펄스의 간헐적 적용이 편광배향의 용이함을 위해 바람직하다. 편광반전을 일으키는 운동에너지를 부여하기에 충분한 최소가열로 목적이 달성된다. 완전한 편광반전을 위해, 가열온도는 폴리에스테르의 용점보다 더 높아야 한다. 이러한 온도에서 편광배향은 폴리에스테르가 원래 가지고 있는 액정의 특성 때문에 매우 빠르게 일어난다. 편광된 비등방성 스트레인을 요하는 경우에, 전기장의 온도와 강도를 조절하는 것이 가능하다.

본 발명에서 얻은 폴리에스테르 및 그의 조성물은 본 분야 숙련자에게 공지된 방법에 의해 다양한 첨가제를 함유할 수 있다. 첨가제는 가스제, 황산화제, UV광흡수제, 대전방지제, 방염제, 염료 및 안료, 그의 표면처리제 및 보강섬유와 무기 충전제를 포함한다.

본 발명은 방향족 히드록시카르복실산 잔기를 포함하고 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르 및/또는 같은 분자내에 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르를 부분적으로 함유하는 폴리에스테르의 성형품을 열-엘렉트릿 시킴으로써 얻는 중합체 압전물질을 제공한다. 중합체 압전물질은 몇 가지 특징을 갖는다. 그것은 대단히 높은 내열성을 갖는다. 분자는 분자쇄가 강성이기 때문에 용융상태에서 대단히 이동성이다. 그것은 열-엘렉트릿에 빠르게 반응성이다. 그러므로, 본 발명의 중합체 압전물질은 많은 다양한 응용분야를 발견한다. 그것은 통상의 강유전성 중합체 물질이 사용될 수 없는 150℃위의 뜨거운 환경에서 사용될 수 있다. 그것은 압력-감응요소, 이동성 요소, 음향 변환기 및 의료용 변환기와 같은 내열성 압전물질로서 사용될 수 있다. 그것은 또한 적외선 센서 및 방사선 센서로서 압전물질로서도 사용될 수 있다.

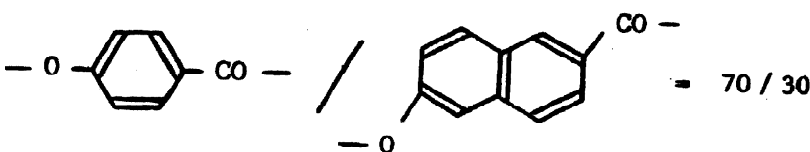
이들 응용 분야에 대한 상세한 설명은 히가키(Higaki)가 편집한 " 미세전자학 및 고기능물질(Fine Electronics and High-functional materials, CMC Co., Ltd., June 1983, p168)에서 발견된 것이다.

발명을 이제 다음의 실시예를 참고로 더 상세히 기술하기로 하는데, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석해서는 안된다.

#### [실시예 1]

4-아세톡시벤조산 1261중량부와 6-아세톡시-2-나프토산 691중량부를 교반기, 질소흡입구, 및 증류관이 갖춰진 반응기에 넣었다. 혼합물을 질소기류하에 250℃로 가열하고 그 온도에서 3시간동안 격렬히 교반한 다음 280℃에서 2시간동안 교반하여 아세트산을 반응기로부터 증류시켰다. 온도를 320℃로 상승시키고 질소의 공급을 중지시켰다. 반응기의 압력을 20분후 0.1mmHg로 점차적으로 감소시켰다. 혼합물을 그 압력하에 그 온도에서 1시간동안 교반하였다.

결과중합체는 60℃에서 0.1중량 %의 농도에서 펜타플루오로페놀에서 구한 바 5.4의 고유점도를 가졌다. 결과중합체는 다음의 구성단위를 갖는다.



결과중합체는 T-다이 압출기를 사용하여 20- $\mu$ m두께 필름으로 만들었다. 압출기와 T-다이를 300℃와 290℃에서 각각 고정시켰다. 필름을 1/10의 인발비에서 신장시켰다. 필름의 양쪽을 증착에 의해 은으로 피복시켰다. 필름을 260℃에서 가열하고 60분간 DC전압(10kV/cm)의 적용을 받게 하였다. 그후, 필름을 빠르게 냉각시켰다. 결과시험편은  $8.5 \times 10^{-8}$  CGSesu의 압전상수와  $5.7 \times 10^{-10}$  C/cm $^{\circ}$  K의 파이로전기 상수를 가졌다. 160℃에서 같은 방법으로 측정된  $d_{31}$ 은  $10 \times 10^{-8}$  CGSesu이었다.

#### [실시예 2]

폴리에틸렌 테레프탈레이트(고유점도 0.36을 가짐) 138.2중량부를 실시예 1에서와 같은 방법으로 260℃에서 3시간동안 예비 중합시킨 폴리에스테르(고유점도 0.77을 가짐) 162중량부에 첨가하였다. 반응을 격렬한 교반으로 280℃에서 4시간동안 같은 반응기에서 계속하였다. 반응온도를 320℃로 올리고 질소의 공급을 중지시켰다. 반응기를 15분후 0.1mmHg로 배기시켰다. 이 온도와 압력에서 교반을 1시간동안 계속하였다.

결과중합체는 60℃에서 0.1중량 %의 농도에서 펜타플루오로페놀에서 구한바 2.9의 고유점도를 가졌다. 결과중합체는 40몰 %의 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 60몰 %의 히드록시벤조산 및 히드록시나프토산으로 구성됨을 발견하였다.

시험편을 실시예 1에서와 같은 방법으로 제조하고 200℃에서 가열하고 60분동안 DC전압(100kV/cm)의

적용을 받게 하였다. 결과시험편은  $9.1 \times 10^{-8}$  CGSesu의 압전상수  $d_{31}$ 와  $6.2 \times 10^{-10}$  C/cm<sup>2</sup> K의 파이로전기 상수를 가졌다. 160℃에서 같은 방법으로 측정한  $d_{31}$ 은  $12 \times 10^{-8}$  CGSesu이었다.

#### [실시예 3]

4-아세톡시벤조산 900중량부, 4-아세톡시-3-클로로벤조산 431중량부, 및 6-아세톡시-2-나프토산 690중량부를 교반기, 질소흡입관, 및 증류관이 갖추어진 반응기에 넣었다. 혼합물을 질소기류하에 250℃로 가열하고 그 온도에서 3시간동안 격렬히 교반한 다음 280℃에서 2시간동안 교반하여 아세트산을 반응기로부터 증류시켰다. 온도를 320℃로 상승시키고 질소의 공급을 중지시켰다. 반응기의 압력을 20분후 0.1mmHg로 점차적으로 감소시켰다. 혼합물을 그 온도에서 그 압력하에 1시간동안 교반시켰다.

결과중합체는 60℃에서 0.1중량 %의 농도에서 펜타플루오로페놀에서 구한바 5.0의 고유점도를 가졌다. 시험편을 실시예 1에서와 같은 방법으로 제조하고 22℃에서 가열하고 60분동안 DC전압 (100kV/cm)의 적용을 받게 하였다. 결과시험편은  $8.8 \times 10^{-8}$  CGSesu의 압전상수  $d_{31}$ 와  $5.9 \times 10^{-10}$  C/cm<sup>2</sup> K의 파이로전기 상수를 가졌다. 160℃에서 같은 방법으로 측정한  $d_{31}$ 은  $12 \times 10^{-8}$  CGSesu이었다.

#### [비교실시예 1]

테레프탈산 166중량부, 이소프탈산 166중량부, 및 디아세톡시메틸히드로퀴논 250중량부를 교반기, 질소 흡입관, 및 증류관이 갖춰진 반응기에 넣었다. 혼합물을 질소기류하에 260℃로 가열하고 2.7시간 동안 그 온도에서 격렬히 교반한 다음 280℃에서 3시간동안 교반하여 아세트산을 반응기로부터 증류시켰다. 온도를 320℃로 상승시키고 질소의 공급을 중지시켰다. 반응기의 압력을 15분후 0.1mmHg로 점차적으로 감소시켰다. 혼합물을 그 온도에서 그 압력하에 1시간동안 교반시켰다.

결과중합체는 0.5중량 %의 농도에서 테트라클로로에탄과 페놀의 1 : 1 혼합용매에서 구한바 0.87의 고유점도를 가졌다. 결과중합체는 실시예 3에서와 같은 방법으로 열-엘렉트릿시켰다. 압전상수  $d_{31}$ 은  $9.2 \times 10^{-8}$  CGSesu이었다.

#### [실시예 4]

실시예 1에서 얻은 중합체는 뜨거운 로울로 280℃에서 가열하면서 지르콘산납-티탄산납( $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ )의 세라믹 분말을 서서히, 균일하게 함입시켰다. 세라믹 분말의 양은 결과 조성물질에서 30부피 %이었다. 결과조성물은 핫프레스를 사용하여 50- $\mu\text{m}$ 두께 필름으로 만들었다. 결과 필름은 실시예 1에서와 같은 방법으로 시험편으로 만들었다. 220℃에서의 시험편을 60분간 DC전기장(200kV/cm)의 적용을 받게 하였다. 압전상수  $d_{31}$ 은  $2.6 \times 10^{-7}$  CGSesu이었다.

#### [실시예 5]

실시예 2에서 얻은 중합체를 실시예 4에서와 같은 방법으로 50- $\mu\text{m}$ 두께 필름으로 만들었다. 뜨거운 로울로 220℃로 가열하였다. 220℃에서의 시험편을 60분간 DC전기장(200kV/cm)의 적용을 받게 하였다. 압전상수  $d_{31}$ 은  $2.7 \times 10^{-7}$  CGSesu이었다.

#### [실시예 6]

실시예 1에서 얻은 중합체를 핫프레스를 사용하여 280℃로 가열하였다. 구리판 사이에 유지시키면서, 280℃에서의 중합체를 60분간 DC전기장의 적용을 받게 하고 이어서 빠르게 냉각시켰다. 결과 필름은 -60℃에서 저온 분쇄시켰다. 침상분말을 얻었다. 분말을 180℃에서 뜨거운 로울로 사용하여 폴리아세탈("Duracon M-90", 폴리카보네이트 가부시끼가야사 제품)에 균일하게 함입시켰다. 분말의 양은 결과조성물을 기준으로 40부피 %이었다. 결과조성물은 핫프레스를 사용하여 50- $\mu\text{m}$  두께로 만들었다. 100℃에서의 필름을 실시예 1에서와 같은 방법으로 60분간 DC전기장(200kV/cm)의 적용을 시켰다. 압전상수  $d_{31}$ 은  $2.2 \times 10^{-8}$  CGSesu이었다. 첨언하면, 같은 방법으로 측정한 폴리아세탈의 압전상수는  $7.7 \times 10^{-10}$  CGSesu이었다.

#### [실시예 7]

실시예 6에서 얻은 엘렉트릿화 침상분말을 실시예 6에서와 같은 방법으로 뜨거운 로울로 사용하여 플루오르화 폴리비닐리덴(KF-1100, 구레하 가가꾸 가부시끼가야사 제품)을 함입시켰다. 분말의 양은 결과조성물을 기준으로 50부피 %이었다. 100℃에서의 시험편을 60분간 DC전기장(200kV/cm)의 적용을 받게 하였다. 압전상수  $d_{31}$ 은  $1.5 \times 10^{-7}$  GSesu이었다. 첨언하면, 같은 방법으로 측정한 플루오르화 폴리비닐리덴의 압전상수는  $1.0 \times 10^{-7}$  CGSesu이었다.

#### [실시예 8]

실시예 1에서 얻은 중합체를 -60℃에서 저온분쇄를 받게 하였다. 분말을 230℃에서 뜨거운 로울로 사용하여 폴리부틸렌 테레프탈레이트("Duranex 2002", 폴리카보네이트 가부시끼가야사 제품)에 균일하게 함입시켰다. 분말의 양은 결과조성물을 기준으로 50부피 %이었다. 결과조성물은 핫프레스를 사용하여 50- $\mu\text{m}$ 두께 시험편으로 만들었다. 200℃에서의 시험편을 실시예 1에서와 같은 방법으로 60분간 DC전기장(200kV/cm)의 적용을 받게 하였다. 압전상수  $d_{31}$ 은  $4.0 \times 10^{-8}$  CGSesu이었다. 첨언하면, 같은 방법으로 측정한 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 압전상수는  $8.0 \times 10^{-10}$  CGSesu이었다.

## [실시예 9]

실시예 2에서 얻은 중합체를 실시예 8에서와 같은 방법으로 침상분말로 만들고 분말을 이어서 엘렉트릿시킨 시험편으로 만들었다. 압전상수  $d_{31}$ 는  $3.8 \times 10^{-8}$  CGSesu이었다.

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

용융상태에서 비등방성을 나타내는 방향족 히드록시 카르복실산 잔기를 포함하는 폴리에스테르 및/또는 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르를 같은 분자쇄에 부분적으로 함유하는 폴리에스테르의 성형품을 열-엘렉트릿 시킴으로써 얻어 중합체 압전물질.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 방향족 히드록시 카르복실산 잔기는 히드록시벤조산 잔기, 히드록시나프토산 잔기, 및 그의 방향족 치환유도체 잔기로부터 선택된 화합물의 하나 또는 그 이상의 종류인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 방향족 히드록시카르복실산 수지를 함유하고 또한 같은 분자쇄에 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르를 부분적으로 함유하는 폴리에스테르는 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르와 다른 방향족 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 종류로 구성된 공중합체임을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 용융상태에서 비등방성을 나타내는 방향족 히드록시카르복실산 잔기를 함유하는 폴리에스테르 및/또는 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르를 같은 분자쇄에 부분적으로 함유하는 폴리에스테르는 다른 열가소성 중합체에 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

**청구항 5**

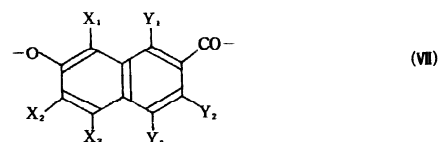
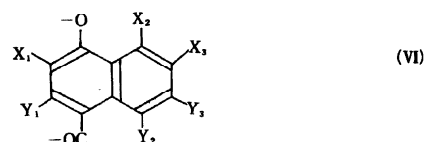
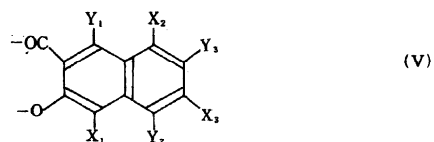
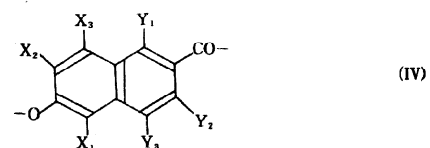
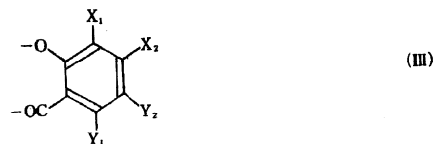
제2항에 있어서, 방향족 치환유도체 잔기의 치환기는 히드록시카르복실산 화합물의 분자내 쌍극자모멘트에 비등방성을 부여하는 것이고 이러한 비등방성을 부여하는 치환위치에 있는 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

**청구항 6**

제2항에 있어서, 방향족 치환유도체 잔기의 치환기는 히드록실기와 카르복실산기가 연결되는 방향족 고리상에 탄소원자를 연결하는 선의 방향으로 쌍극자 모멘트에 비등방성을 부여하는 것이며, 이러한 비등방성을 부여하는 치환위치에 있는 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

**청구항 7**

제2항에 있어서, 방향족 히드록시카르복실산 잔기는 다음 일반식(I) 내지 (VII)로부터 선택된 하나 또는 그 이상 종류로 구성되는 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.



(상기 식에서  $X_1$ ,  $X_2$  및  $X_3$ 로 구성되는 기와  $Y_1$ ,  $Y_2$  및  $Y_3$ 로 구성되는 기는 히드록실기와 카르복실산기가 연결되는 방향족 고리상의 탄소원자를 그의 중심에서 연결하는 선을 직각으로 가로지르는 선에 의해 분리되며, 상기 기 각각은 쌍극자 모멘트가 서로 다른 치환기로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 종류이고, 같은 기는 쌍극자 모멘트 방향으로 서로 다른 것들은 포함하지 않으며, 각 기에서의 배치한 위치는 수소원자를 나타낸다.)

#### 청구항 8

제5항 내지 제7항중 어느 하나에 있어서, 치환기는 시아노기, 니트로기, 알데히드기, 카르복실산 에스테르, 카르복실산기, 히드록실기, 수소, 할로겐 화합물, 아미노기, 이미노기, 아조기, 알콕시기, 알킬기, 페닐기, 아실기, 술폰시기, 및 설파이드기로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 종류인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 9

제5항 내지 제7항중에 어느 하나에 있어서, 치환기는 수소, 시아노기, 니트로기, 아세톡시기, 염소, 브롬, 페닐기, 알킬기, 메톡시기, 아미노기 및 알킬-치환된 아미노기로부터 선택되는 하나 또는 그 이상 종류인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르는 2,000 내지 50,000의 분자량을 갖는 것임을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 방향족 히드록시카르복실산 잔기를 포함하고 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르 및/또는 용융상태에서 비등방성을 나타내는 폴리에스테르를 같은 분자쇄에 부분적으로 함유하는 폴리에스테르의 성형품(열-엘렉트릿된 것)은 강유전성 화합물을 포함하는 것임을 특징으로

하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 강유전성 화합물은 유기화합물인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 강유전성 화합물은 무기화합물인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 무기화합물은 석영, 티탄산지르콘산납, 인산수소칼륨, 티탄산바륨, 티탄산납, 니오브산납, 니오브산리튬, 탄탈산리튬, 니오브산 바륨 스트론튬,  $Pb(B_1 \cdot B_2)O_3$ , 및  $PbTiO_3 \cdot PbZrO_3 \cdot Pb(B_1 \cdot B_2)O_3$  (여기서  $B_1$ 은 Mg, Co, Ni, Mn 또는 Zn을 나타내고,  $B_2$ 는 Nb, Ta, Sb 또는 W를 나타냄)인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 15

제12항에 있어서, 유기화합물은 로셀염 또는 황산트리글리신인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 16

제12항에 있어서, 유기화합물은 중합체 강유전성 물질인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 17

제12항에 있어서, 유기화합물은 저분자량 강유전성 액정화합물인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 18

제16항에 있어서, 중합체 강유전성 물질은 플루오르화 비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 시안화비닐리덴 및 클로로아크릴로니트릴로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 종류인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 시이트 또는 필름의 형태인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 20

제1항에 있어서, 분말 또는 섬유 형태의 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 21

제19항에 있어서, 필름상 중합체 압전물질의 양쪽을 전기전도성 막으로 피복하는 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 22

제1항에 있어서, 성형품은 직류 또는 직류와 교류 둘다의 적용에 의해 열-엘렉트릿시키는 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 23

제1항에 있어서, 열-엘렉트릿된 중합체 압전물질은 섬유의 형태인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 24

제1항에 있어서, 열-엘렉트릿된 중합체 압전물질은 분말 및/또는 단섬유의 형태인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 25

제24항에 있어서, 분말 및/또는 단섬유 형태의 열-엘렉트릿 중합체 압전물질은 다른 수지에 분산되는 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 26

제24항에 있어서, 열-엘렉트릿된 중합체 압전물질은 열경화성 수지에 분산되는 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 27

제24항에 있어서, 열-엘렉트릿된 중합체 압전물질은 열가소성 수지에 분산되는 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 28

제27항에 있어서, 열가소성 수지는 열-엘렉트릿되는 수지보다 더 낮은 용점을 갖는 것임을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 29

제27항에 있어서, 열가소성 수지는 폴리아세탈, 폴리부티렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 플루오르화 비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 시안화비닐리덴 및 클로로아크릴로니트릴로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 종류인 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.

#### 청구항 30

제25항에 있어서, 열-엘렉트릿된 수지가 분산되는 수지조성물은 더 이상 열-엘렉트릿되는 것을 특징으로 하는 중합체 압전물질.