

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08L 101/00
C08K 3/22

(45) 공고일자 1990년05월 16일
(11) 공고번호 90-003359

(21) 출원번호	특 1985-0006525	(65) 공개번호	특 1986-0002839
(22) 출원일자	1985년09월06일	(43) 공개일자	1986년04월30일
(30) 우선권주장	191368 1984년09월 12일 일본(JP)		
(71) 출원인	폴리 플라스틱 가부시키가이샤 고니시 히코이찌 일본국 오오사카후 오오사카시 히가시구 아즈찌마찌 2쵸오메 30반지		

(72) 발명자 이께나가 유끼오
일본국 시즈오카켄 후지시 미야시따 324
다가하시 가쓰히코
일본국 시즈오카켄 후지시 미야시따 324
오까다 쓰네요시
일본국 가나가와켄 가와사끼시 다까쓰꾸 시모사꾸 노베
히지가따 겐지
일본국 시즈오카켄 후지시 미야시따 324
가노에 도시오
일본국 시즈오카켄 후지시 모리시따 52

(74) 대리인 장용식

심사관 : 정순성 (책자공보 제1871호)

(54) 자성 복합물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

자성 복합물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 성형가공성, 치수안정성, 기계특성, 내열성, 난연성 및 자기특성이 우수한 자성 복합재료 조성물에 관한 것이다.

현재 수지와 자성물질이 복합된 자성 복합재료는, 종래의 소결형 금속 자석보다도 기계특성, 가공성 및 치수안정성이 양호하고 더욱 안정된 자기특성을 갖기 때문에 트랜스포머, 모우터 및 스위치 등과 같은 여러 용도에 이용되고 있다.

이와같은 복합물질에 사용되는 수지로서는, 에폭시수지와 페놀수지와 같은 열경화성수지와, 폴리프로필렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 나일론, PBT 및 PBS와 같은 열경화성수지가 있다.

일반적으로 최대 에너지적(Energy 積)은 가해진 자성물질의 양에 비례하여 증가하고, 성형가공성의 견지에서 볼때 열경화성 수지의 자성물질의 첨가량을 보다 크게 하기 때문에 열가소성의 것보다 유리하며, 이것은 얻어지는 최대 에너지적이 보다 크다는 것을 의미한다. 대량생산성의 점에서는 열가소성의 것이 유리하다.

일반적으로 복합재료가 의도하는 용도에 따라서, 또한 상기한 차이점과 수지에 대한 작업온도 한계를 고려하여 두 형태의 수지를 선택적으로 사용한다.

본 발명이 해결하고자 하는 문제점은 다음과 같다. 현재까지 널리 사용되고 있는 종래형태의 열가소성 수지에 있어서는 성형가공성의 향상을 목적으로 기재수지에 여러가지 첨가제를 가해주어야 하는 난점이 있었다. 다량의 자성물질(약 95중량%)을 복합물질에 함유시키는 경우 각종 첨가제를 가하지 않는 한 만족스러운 성형가공성을 얻기는 곤란하다.

따라서 생성되는 자성 복합재료는 치수안정성, 내열성, 난연성 및 자기특성의 관점에서 불충분하다.

본 발명은 상기와 같은 열가소성 수지를 접합제로한 종래의 자성 복합물질보다도 성형가공성, 치수안정성, 기계특성, 내열성, 난연성 및 자기특성이 우수한 자성 복합물질을 제공하는 것을 목적으로

한다.

상기 문제점을 해결하는 수단은 다음과 같다.

본 발명자들은 용융가공 가능한 이방성(異方性) 용융상을 형성할 수 있는 중합체 조성물을 접합제 수지로서 자성분말과 혼합하면, 상기 용융이방성을 나타내는 중합체 조성물은 용융시에 연신 등의 외부응력을 가하지 않은 상태, 또는 정적인 상태에서 고분자쇄가 고도로 배향하여 있기 때문에 용융점도가 뛰어나게 저하하게 되고, 또한 종래의 일반적인 열가소성 자성 복합물질에 있어서 성형가공성을 개량하기 위하여 가해주던 각종 첨가제를 가하지 않아도 다량의 자성물질을 함유시켜서 사출성형, 압출성형, 압축성형 등의 성형가공이 용이하다는 것을 발견하였으며, 또한 얻어진 자성 복합물질이 극히 치수안정성과 기계특성과 내열성 및 난연성 등의 성상이 우수하다는 것을 발견하여 본 발명에 이르게 되었다.

즉 본 발명은 자성분말을, 이방성 용융상을 형성할 수 있는 용융가공 가능한 중합체 조성물로 된 접합제수지와 혼합하여 이루어진 자성 복합물질 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 접합제 수지를 사용하는 경우에는 각종 첨가물을 사용하지 않아도 접합제 수지의 함유량이 자성분말과 접합제 수지 합계량에 대하여 1 내지 95중량% 범위로 다량의 자성분말을 함유하는 자성 복합물질 조성물을 용이하게 용융시킴으로써 성형가공하여 우수한 성상의 목적물을 얻을 수 있다. 복합재료 조성물의 바람직한 접합제-수지 함량은 5 내지 50중량%, 특히 7 내지 20중량%이다.

본 발명에 따르는 수지조성물은 열가소성이고, 용융-성형가능한 중합체 조성물으로써 일반적으로 더모트로픽(thermotropic, 열급성) 액정 중합체로서 분류된다.

이와같은 이방성 용융상을 형성하는 중합체는 용융상태에서 중합체 분자쇄가 규칙적인 평행배열을 취하는 성질을 갖고 있다.

이와같은 분자배향의 상태를 종종 액정상태 또는 액정물질의 네마틱상(nematic phase)이라고 칭한다.

이와같은 중합체는 일반적으로 가늘고 길며, 편평하고, 분자의 장축에 따르는 강성이 상당히 높고 일반적으로 동축으로 또는 평행관계에 있는 다수의 연신 신장결합을 갖고 있는 단량체로부터 제조된다.

이방성 용융상의 성질은 직교편광자를 이용한 종래의 편광검사법에 의하여 확인할 수 있다.

보다 구체적으로는 이방성 용융상의 확인은 라이츠(Leitz) 편광현미경을 사용하고, 라이츠 핫 스테이지(hot stage)에 위치시킨 시료를 질소분위기하에서 40배의 배율로 관찰함으로써 측정할 수 있다.

상기한 중합체는 광학 이방성이다.

즉 직교편광자의 사이에서 검사했을때 광을 투과시킨다. 시료가 광학이방성이면 이것은 정지상태에 있어도 편광은 투과시킨다.

상기와 같이 이방성 용융상을 형성할 수 있는 중합체의 성분을 열거하면 다음과 같다.

- ① 1종 이상의 방향족 디카르복실산 또는 지환족 디카르복실산으로 구성되는 성분.
- ② 1종 이상의 방향족, 지환족 또는 지방족 디올로 구성되는 성분.
- ③ 1종 이상의 방향족 히드록시-카르복실산으로 구성되는 성분.
- ④ 1종 이상의 방향족 티오-카르복실산으로 구성되는 성분.
- ⑤ 1종 이상의 방향족 디티올이나 방향족 티오펜올로 구성되는 성분.
- ⑥ 1종 이상의 방향족 히드록실아민이나 방향족 디아민으로 구성되는 성분.

이와같은 이방성 용융상을 형성하는 중합체는 다음 조성물종의 하나로 구성된다.

I) 상기 성분 ①과 ②로 구성되는 폴리에스테르 ; II) 성분 ③ 만으로 구성되는 폴리에스테르 ; III) 성분 ①, ② 및 ③으로 구성되는 폴리에스테르 ; IV) 성분 ④ 만으로 구성되는 폴리티올에스테르 ; V) 성분 ①과 ⑤로 구성되는 폴리티올에스테르 ; VI) 성분 ①, ④ 및 ⑤로 구성되는 폴리티올에스테르 ; VII) 성분 ①, ③ 및 ⑥으로 구성되는 폴리에스테르 아미드 ; VIII) 성분 ①, ②, ③ 및 ⑥으로 구성되는 폴리에스테르아미드 ; 상기 열거한 성분조합에는 포함되어 있지 않으나 이방성 용융상을 형성하는 중합체에는 방향족 폴리아조메틸이 포함된다.

이들의 실예를 들면 폴리(니트릴로-2-메틸-1,4-페닐렌니트릴로메틸리덴-1,4-페닐렌에틸리덴) ; 폴리(니트릴로-2-메틸-1,4-페닐렌니트릴로메틸리덴-1,4-페닐렌에틸리덴) ; 폴리(니트릴로-2-클로로-1,4-페닐렌니트릴로메틸리덴-1,4-페닐렌에틸리덴) 등이 있다.

상기 성분조합에는 포함되어 있지 않으나 이방성 용융상을 형성할 수 있는 중합체로서는 본질적으로 4-옥시벤조일 단위, 디옥시벤조일 단위, 디옥시 카르보닐 단위 및 테레프탈로일 단위인 여러가지 탄산 폴리에스테르가 있다.

다음에 상기 I)~VII)의 구성성분으로 되는 화합물을 열거한다.

방향족 디카르복실산으로서 테레프탈산, 4,4'-디페닐 디카르복실산, 4,4'-트리페닐 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 디페닐 에테르-4,4'-디카르복실산, 디페녹시에탄-4,4'-디카르복실산, 디페녹시-부탄-4,4'-디카르복실산, 이소프탈산, 디페닐에테르-3,3'-디카르복실산, 디페녹시에탄-3,3'-디카르복실산, 디페닐에탄-3,3'-디카르복실산 및 나프탈렌-1,6-디카르복실산이 있으며 ; 또는 알킬-

, 알콕시-또는 할로겐-치환 방향족 디카르복실산으로서는 클로로테레프탈산, 디클로로테레프탈산, 브로모테레프탈산, 메틸테레프탈산, 디메틸테레프탈산, 에틸테레프탈산, 메톡시테레프탈산 및 에톡시테레프탈산이 있다.

사용가능한 지환족 디카르복실산중에는 트랜스-1,4-씨클로hex산-디카르복실산, 씨스-1,4-씨클로hex산 디카르복실산 ; 또는 알킬-, 알콕시-또는 할로겐-치환 지환족 디카르복실산으로서는 트랜스-1,4-(1-메틸)씨클로hex산 디카르복실산과 트랜스-1,4-(1-클로로)씨클로hex산 디카르복실산이 있다.

사용가능한 방향족 디올중에는 다음과 같은 히드로퀴논, 레졸씨놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 4,4'-디히드록시트리페닐, 2,6-나프탈렌디올, 4,4'-디히드록시디페닐 에테르, 비스(4-히드록시페녹시)에탄, 3,3'-디히드록시디페닐, 3,3'-디히드록시 디페닐 에테르, 1,6-나프탈렌디올, 2,2-비스(4-히드록시페닐)푸로판 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)에탄 ; 또는 알킬-, 알콕시-또는 할로겐-치환 방향족 디올로서는 클로로히드로퀴논, 메틸 히드로퀴논, 1-부틸히드로퀴논, 페닐히드로퀴논, 메톡시 히드로퀴논, 페녹시히드로퀴논, 4-클로로레졸씨놀, 및 4-메틸레졸씨놀과 같은 것이 있다.

사용가능한 지환족 디올중에는 다음과 같은 것이 있다 ; 즉 트랜스-1,4-씨클로hex산디올, 씨스-1,4-씨클로hex산디올, 트랜스-1,4-씨클로hex산디메탄올, 씨스-1,4-씨클로hex산디메탄올, 트랜스-1,3-씨클로hex산디올, 씨스-1,2-씨클로hex산디올 및 트랜스-1,3-씨클로hex산디메탄올 ; 또는 알킬-, 알콕시-또는 할로겐-치환 지환족 디올로서는 트랜스-1,4-(1-메틸)씨클로hex산디올 및 트랜스-1,4-(1-클로로)씨클로hex산디올 등이다.

사용가능한 지방족 디올중에는 에틸렌 글리콜, 1,3-푸로판 디올, 1,4-부탄디올 및 네오펜틸 글리콜과 같은 직쇄나 측쇄 디올이 있다.

사용가능한 방향족 히드록시-카르복실산중에는 다음과 같이 4-히드록시벤조산, 3-히드록시벤조산, 6-히드록시-2-나프토산, 및 6-히드록시-1-나프토산 ; 또는 알킬-, 알콕시-또는 할로겐-치환 방향족 히드록시-카르복실산으로서는 3-메틸-4-히드록시벤조산, 3,5-디메틸-4-히드록시벤조산, 2,6-디메틸-4-히드록시벤조산, 3-메톡시-4-히드록시벤조산, 3-메톡시-4-히드록시벤조산, 3,5-디메톡시-4-히드록시벤조산, 6-히드록시-5-메틸-2-나프토산, 6-히드록시-5-메톡시-2-나프토산, 3-클로로-4-히드록시벤조산, 2-클로로-4-히드록시-벤조산, 2,3-디 클로로-4-히드록시벤조산, 3,5-디클로로-4-히드록시벤조산, 2,5-디클로로-4-히드록시벤조산, 3-브로모-4-히드록시벤조산, 6-히드록시-5-클로로-2-나프토산, 6-히드록시-7-클로로-2-나프토산 및 6-히드록시-5, 7-디클로로-2-나프토산이 있다.

적당한 메르캅토카르복실산중에는 4-메르캅토벤조산, 3-메르캅토벤조산, 6-메르캅토-2-나프토산 및 7-메르캅토-2-나프토산이 있다.

적당한 방향족 디티올로서는 벤젠-1,4-디티올, 벤젠-1,3-디티올, 2,6-나프탈렌-디티올 및 2,7-나프탈렌-디티올등이 있다.

적당한 메르캅토펜올로서는 4-메르캅토펜올, 3-메르캅토펜올, 6-메르캅토펜올 및 7-메르캅토펜올이 있다.

방향족 히드록실아민과 방향족 디아민으로서는 다음과 같은 것을 열거할 수 있다 : 4-아미노페놀, N-메틸-4-아미노페놀, 1,4-페닐렌디아민, N-메틸-1,4-페닐렌디아민, N, N'-디메틸-1,4-페닐렌디아민, 3-아미노페놀, 3-메틸-4-아미노페놀, 2-클로로-4-아미노페놀, 4-아미노-1-나프톨, 4-아미노-4'-히드록시디페닐, 4-아미노-4'-히드록시디페닐 에테르, 4-아미노-4'-히드록시디페닐 메탄, 4-아미노-4'-히드록시디페닐설파이드, 4,4'-디아미노디페닐설파이드(티오디아닐린), 4,4'-디아미노디페닐술폰, 2,5-디아미노톨루엔, 4,4'-에틸렌디아닐린, 4,4'-디아미노디페녹시 에탄, 4,4'-디아미노디페닐 메탄(메틸렌디아닐린), 및 4,4'-디아미노디페닐 에테르(옥시디아닐린)등이 있다.

이들 각 성분으로 각각 구성되는 상기 중합체 I)~VII)에 있어서는 이들의 성분, 중합체의 조성비, 성분의 연속분포에 따라 이방성 용융상을 형성하는 것도 있고, 이를 형성하지 않는 것도 있다.

언급할 필요도 없이 본 발명 목적에 사용되는 중합체는 이방성 용융상을 형성하는 것에 제한된다.

본 발명에서는 사용하기 적합한 이방성 용융상을 형성하는 중합체인 상기 I), II) 및 III)의 폴리에스테르 및 VII)의 폴리에스테르아미드는 축합에 의하여 요구되는 반복단위를 형성할 수 있는 관능기를 갖는 유기단량체 화합물을 서로 반응하게 하는 여러가지 에스테르화 방법에 의하여 제조할 수 있다.

예컨대 이와같은 유기 단량체 화합물의 관능기는 카르복실, 히드록실, 에스테르, 아실옥시, 산할로겐화물 또는 아민기이다.

상기 유기 단량체 화합물은 용융 아시돌리시스에 의하여 열교환 유체를 존재시키지 않고 서로 반응하게 할 수 있다.

이 방법은 단량체를 우선 함께 가열하여 반응물질의 용융물을 형성하는 것이다. 반응이 진행됨에 따라 고체 중합체 입자는 용융물속에 현탁된다. 최종단계에서 생성된 휘발성물질(즉 아세트산이나 물)의 제거를 위하여는 진공상태를 부여할 수도 있다.

본 발명 목적에 적합한 완전 방향족 폴리에스테르 제조에는 슬러리 중합법도 역시 이용할 수 있다. 이 방법을 이용하는 경우 고체 입자가 열교환 매체에 현탁되어 얻어진다.

상기 용융 아시돌리시스법 또는 슬러리 중합중 어느 방법을 이용하는 경우에도 완전 방향족 폴리에스테르를 유도하는 유기 단량체 반응 물질은 이와같은 단량체의 상온에서의 히드록실기를 에스테르화한 변성형태로(즉 저급 아실에스테르로 하여) 반응에 제공할 수 있다.

저급 아실기는 탄소수 2 내지 4개의 것이 바람직하다. 바람직하게는 이와같은 유기 단량체 반응물질의 아세트산 에스테르를 반응시킨다.

아시돌리시스나 슬러리 중합에서 임의로 사용할 수 있는 촉매의 대표적인 예는 디알킬 2산화주석(디부틸 2산화주석), 디알릴 2산화주석, 2산화티탄, 3산화안티몬, 알콕시 규산티탄, 티탄알콕사이드, 카르복실산의 알칼리 및 알칼리토금속염(즉 아세트산아연), 루이스산(즉 BF_3), 할로겐화수소(즉 HCl) 및 이와 유사한 기상의 산촉매가 있다.

이와같은 촉매의 사용량은 일반적으로 전체 단량체 중량을 기준으로 약 0.001 내지 1중량%, 더욱 구체적으로는 0.01 내지 0.2중량%이다.

본 발명 목적에 적당한 완전 방향족 중합체는 실질적으로 일반적인 용제에는 불용성인 경향이 있고, 따라서 용액가공에는 부적당하다.

그러나 상기한 바와같이, 이들 중합체는 일반적인 용융가공방법에 의하여 용이하게 가공할 수 있다. 특히 바람직한 어떤 완전 방향족 중합체는 펜타플루오로페놀에 어느정도 가용성이다.

본 발명 목적에 적당한 완전 방향족 폴리에스테르는 일반적으로 약 2,000 내지 200,000 또는 바람직하게는 약 10,000 내지 50,000, 또는 더욱 바람직하게는 약 24,000 내지 25,000의 중량 평균분자량을 갖는다.

한편 바람직한 완전 방향족 폴리에스테르 아미드는 대체로 분자량이 5,000 내지 50,000, 바람직하게는 약 10,000 내지 30,000, 예를 들면 15,000 내지 17,000이다.

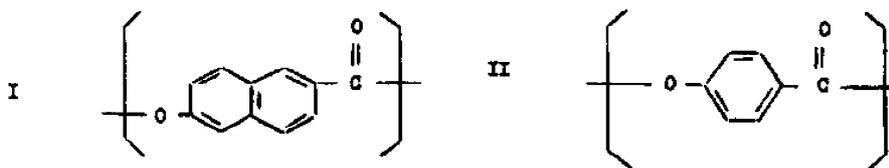
이와같은 분자량의 측정은 겔 침투 크로마토그래피 또는 기타 중합체의 용액형성을 수반하지 않는 표준측정방법, 예를들면 적외분광법에 의한 압축 성형 필름의 말단기 분석법에 의하여 측정할 수 있다. 이와같은 분자량 측정은 중합체의 펜타플루오로페놀 용액에 대한 광-산란법에 의하여서도 가능하다.

상기 완전 방향족 폴리에스테르 및 폴리에스테르 아미드는 일반적으로 펜타플루오로페놀에 60°C 에서 0.1중량%의 농도로 용해시키는 경우 적어도 약 2.0dl/g, 예컨대 약 2.0 내지 10.0dl/g의 대수점도(I.V.)를 나타낸다.

본 발명에 사용되는 특히 바람직한 이방성 용융상을 형성하는 폴리에스테르는 6-히드록시-2-나프틸, 2,6-디히드록시나프탈렌, 및 2,6-디카르복시나프탈렌과 같은 나프탈렌부분은 반복단위를 약 10몰% 이상으로 함유한다.

바람직한 폴리에스테르 아미드는 이와같은 나프탈렌부와 4-아미노페놀 또는 1,4-페닐렌디아민 부분을 함유한다. 더욱 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

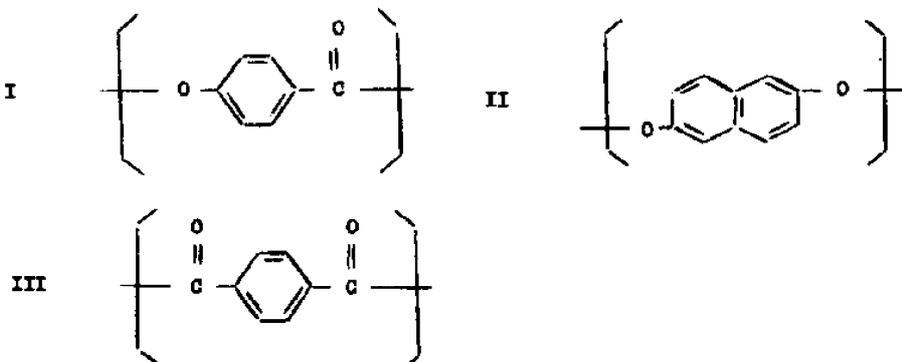
(1) 다음의 반복단위 I 과 II로 구성되는 폴리에스테르 :



이 폴리에스테르는 약 10 내지 90몰%의 단위 I과 약 10~90몰%의 단위 II를 함유한다. 그의 한 형태로서 단위 I은 약 65 내지 85몰%, 또는 바람직하게는 약 70 내지 80몰%(예컨대 75몰%) 정도로 존재한다. 다른 형태로서 단위 II는 대단히 낮은 중량물 농도로, 즉 약 15 내지 35몰% 또는 바람직하게는 약 20 내지 30몰%로 존재한다.

또한 환에 결합되어 있는 수소원자의 적어도 일부는 어떤 경우 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 할로겐, 페닐, 치환페닐 및 이들의 조합물로 구성되는 군으로부터 선택된 치환기로 치환되어도 좋다.

(2) 본질적으로 다음의 반복단위, I, II 및 III으로 구성되는 폴리에스테르 :



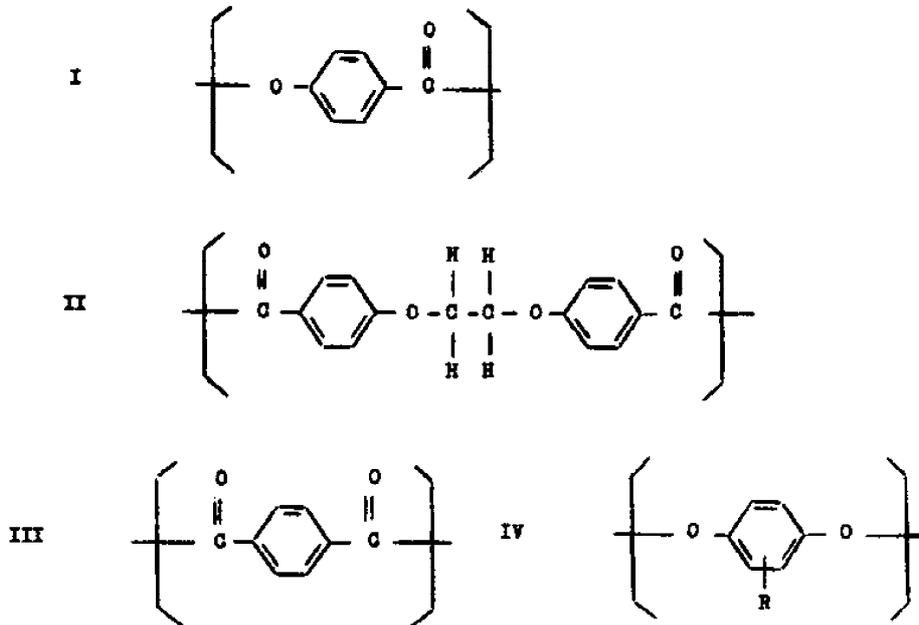
이 폴리에스테르는 약 30 내지 70몰%의 단위 I 을 함유한다.

이 폴리에스테르는 바람직하게는 약 40 내지 60몰%의 단위 I, 약 20 내지 30몰%의 단위 II, 그리고

약 20 내지 30%의 단위 III를 포함한다.

어떤 경우 환에 결합되어 있는 수소원자의 적어도 일부는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 할로겐, 페닐, 치환페닐 및 이들의 조합물로 구성되는 군으로부터 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

(3) 본질적으로 다음의 반복단위 I, II, III 및 IV로 구성되는 폴리에스테르 :



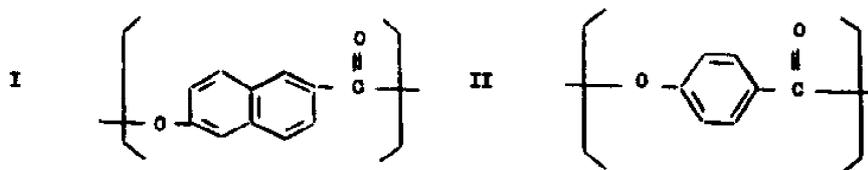
(상기 식에서 R은 메틸, 클로로, 브로모 또는 이들을 조합시킨 것으로 즉 방향족 환상의 수소원자에 대한 치환기이다.)

이 폴리에스테르는 약 20 내지 60몰%의 단위 I, 약 5 내지 18몰%의 단위 II, 약 5 내지 35몰%의 단위 III, 약 20 내지 40몰%의 단위 IV를 함유한다. 바람직하게는 이 폴리에스테르는 약 35 내지 45몰%의 단위 I, 약 10 내지 15몰%의 단위 II, 약 15 내지 25몰%의 단위 III, 약 25 내지 35몰%의 단위 IV를 함유한다.

그러나 단위 II와 III의 전체 중량농도는 실질적으로 단위 IV의 중량농도와 동일하다. 어떤 경우에는 환에 결합되어 있는 수소원자수의 적어도 일부는 1 내지 4개 탄소원자의 알킬기, 1 내지 4개 탄소원자의 알콕시기, 할로겐, 페닐, 치환페닐 및 이들 조합물로 구성되는 군으로부터 선택된 1개 치환분으로 치환될 수 있다.

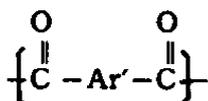
이들 완전방향족 폴리에스테르는 일반적으로 60°C 펜타플루오로페놀액 용해시키는 경우 0.3w/w% 농도에서 적어도 2.0dl/g의 대수점도치를 나타낸다.

(4) 실질적으로 다음의 반복단위 I, II, III 및 IV로 구성되는 폴리에스테르 :



III. 일반식 로 표시되는 디옥시아릴 단위.

(이때 Ar은 적어도 하나의 방향족환을 포함하는 2가의 기이다)



IV. 일반식 로 표시되는 디카르복시아릴 단위.

(이때 Ar'은 적어도 하나의 방향족환을 포함하는 2가의 기이다)

이 폴리에스테르는 20 내지 40몰%의 단위 I 과, 10몰%이상 약 50몰% 이하의 단위 II, 5몰%이상 약 30몰% 이하의 단위 III 및 5몰%이상 약 30몰%이하의 단위 IV를 함유한다.

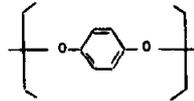
이 폴리에스테르는 약 20 내지 30몰%(즉 약 25몰%)의 단위 I 과, 약 25 내지 40몰%(즉 35몰%)의 단

위 II와, 약 15 내지 25몰%(즉 약 20몰%)의 단위 III과 약 15 내지 25몰%(즉 약 20몰%)의 단위 IV를 포함하는 것이 바람직하다.

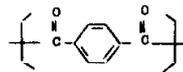
어떤 경우에는 환에 결합된 수소원자의 적어도 일부가 1 내지 4개 탄소원자의 알킬기, 1 내지 4개 탄소원자의 알콕시기, 할로겐, 페닐 및 이들의 조합물로 구성되는 군으로부터 선택된 치환분으로 치환될 수 있다.

단위 III과 IV는 중합체 주쇄내에서 그의 단위를 그의 양측의 다른 단위에 연결하고 있는 2가의 결합이 1 또는 2이상의 방향족 환상에서 대칭적으로 배치되어 있다(예를들면 나프탈렌 환상에 존재하는 경우에는 서로 파라위치에 있고, 또는 대각으로 위치한 환상에 배치되어 있다)는 의미에서 대칭적인 것이 바람직하다.

그러나 레졸씨놀이나 이소나프탈산으로부터 유도되는 것과 같은 비대칭 단위도 사용될 수 있다.

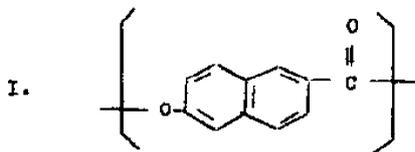


바람직한 디옥시아릴 단위 III은 :



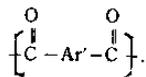
이고, 바람직한 디카르복시아릴 단위는 :
이다.

(5) 본질적으로 다음의 반복단위 I, II 및 III으로 구성되는 폴리에스테르 :



II. 일반식 $\{O-Ar-O\}$ 으로 표시되는 디옥시아릴 단위.

(이 식에서 Ar은 적어도 1개의 방향족환을 갖는 2가의 기이다)



III. 일반식 $\{C(=O)-Ar'-C(=O)\}$ 으로 표시되는 카르복시아릴 단위.

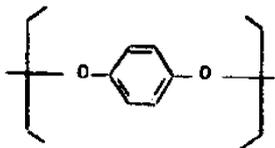
(이 식에서 Ar'는 적어도 하나의 방향족환을 갖는 2가의 기이다)

이 폴리에스테르는 약 10 내지 90몰%의 단위 I과 약 5 내지 45몰%의 단위 II와 5 내지 45몰%의 단위 III을 함유한다.

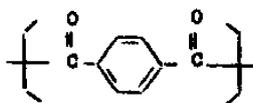
이 폴리에스테르는 약 20 내지 80몰%의 단위 I, 약 10 내지 40몰%의 단위 II, 약 10 내지 40몰%의 단위 III을 포함하는 것이 바람직하다.

그러나 이 폴리에스테르는 약 60 내지 80몰%의 단위 I, 약 10 내지 20몰%의 단위 II, 약 10 내지 20몰%의 단위 III을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 또한 어떤 경우에는 환에 결합되어 있는 수소원자의 적어도 몇개가 1 내지 4개 탄소원자의 알킬, 1 내지 4개 탄소원자의 알콕시, 할로겐, 페닐, 치환페닐 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 치환분으로 치환될 수도 있다.

바람직한 디옥시아릴 단위 II는 :

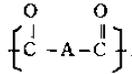
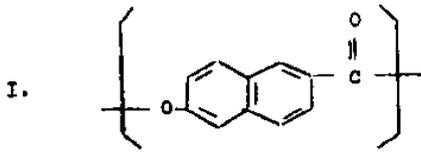


이고, 바람직한 디카르복시아릴 단위는 :



이다.

(6) 본질적으로 다음의 반복단위 I, II, III 및 IV로 구성되는 폴리에스테르 :



III. 일반식 $\{Y-Ar-Z\}$ 으로 표시되는 것.

(이 식에서 A는 적어도 하나의 방향환을 갖는 2가의 기 또는 트랜스-씨클로hexan기이다)

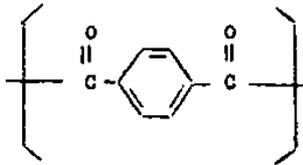
IV. 일반식 $\{Y-Ar-Z\}$ 으로 표시되는 것.

(이 식에서 Ar은 적어도 하나의 방향환을 갖는 2가의 기이고 ; Y는 O, NH 또는 NR이고 ; Z는 NH 또는 NR이며 ; R은 1 내지 6개 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 아릴기이다)

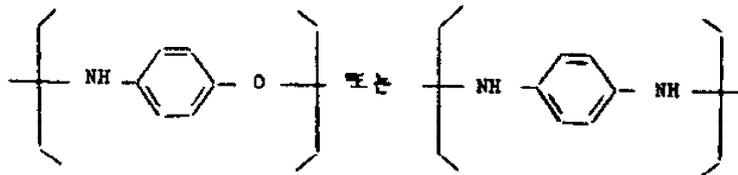
IV. 일반식 $\{-O-Ar'-O-\}$ 으로 표시되는 것.(이 식에서 Ar'는 적어도 하나의 방향환을 갖는 2가의 기이다).

이 폴리에스테르는 약 10 내지 90몰%의 단위 I과, 약 5 내지 45몰% 단위 II와, 약 5 내지 45몰%의 단위 III과 약 0 내지 40몰%의 단위 IV를 포함한다. 또한 어떤 경우 환에 결합되어 있는 수소원자의 적어도 몇개는 1 내지 4개 탄소원자의 알킬, 1 내지 4개 탄소원자의 알콕시, 할로겐, 페닐, 치환페닐 및 이들의 조합물로 구성되는 군으로부터 선택된 치환분으로 치환될 수 있다.

바람직한 카르복시아릴 단위 II는 :

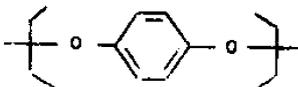


이고, 바람직한 단위 III은



이다.

바람직한 디옥시아릴 단위 IV는 :



이다.

또한 본 발명의 이방성 용융상을 형성하는 중합체에는 1개의 고분자쇄의 일부가 상기한 이방성 용융상을 형성하는 중합체의 세그먼트로 구성되고, 나머지 부분은 이방성 용융상을 형성하지 않는 열가소성 수지의 세그먼트로 구성되는 중합체도 함유한다.

본 발명 목적에 사용되는, 이방성 용융상을 형성하는 용융가공 가능한 중합체 조성물에는 ① 기타의 이방성 용융상을 형성하는 중합체, ② 이방성 용융상을 형성하지 않는 열가소성 수지, ③ 열경화성 수지, ④ 저분자 유기화합물, ⑤ 무기물, 중의 하나 또는 그 이상을 함유할 수 있다. 조성물중의 이방성 용융상을 형성하는 중합체와 나머지 부분과는 열역학적으로 혼화성이어도 좋고 혼화성이 아닐 수도 있다.

상기 ②의 범위에 포함되는 열가소성 수지는 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 아세트산 폴리비닐, 염화폴리비닐, 염화폴리비닐리덴, 폴리스티렌, 아크릴수지, ABS수지, AS 수지, BS 수지, 폴리우레탄, 실리콘 수지, 플루오로플라스틱, 폴리아세탈, 폴리탄산염, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 에테르, 폴리에테르 이미드, 폴리아미드 이미드, 폴리에테르 에테르이미드, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 술폰, 폴리술폰, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리페닐렌 옥사이드 등이다.

상기 ③의 열경화성 수지에 포함되는 수지는, 예컨대 페놀 수지, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 요소 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지 등이다.

상기 ④의 저분자 유기화합물의 범위에 포함되는 것은 예컨대, 종래 열가소성 및 열경화성 수지에 첨가제로써 사용되는 여러가지 물질이며, 더욱 구체적으로는 가스제, 산화방지제와 자외선 흡수제와 같은 안정제, 정전기 방지제, 난연제, 염료와 안료와 같은 착색제, 발포제, 2비닐-기체의 화합물, 과산화물과 가황제와 같은 가교결합제 및 유동성과 이형성(離型性)개선을 위한 윤활제 등이다.

상기 ⑥의 범위에 포함되는 무기물질로서는 예컨대 열가소성 및 열경화성 수지에 일반적으로 첨가되는 무기물이 있으며, 더욱 구체적으로는 유리섬유, 탄소섬유, 금속섬유, 시래믹 섬유, 불소섬유 및 아스베스토스 섬유와 같은 무기섬유와, 탄산칼슘, 고분산성 규산, 알루미늄, 수산화알루미늄, 활석 분말, 마이카, 글래스플레이크, 유리구, 규사, 석영분, 모든 종류의 금속분, 탄소흑, 황산바리움, 소석고, 기타 분말 물질, 탄화규소, 알루미늄, 질화붕소, 질화규소 및 이와 유사한 무기화합물, 위스커(whisker) 및 금속위스커 등이 있다.

본 발명 목적으로는 자기복합재료에 통상적으로 사용되는 여러가지 자기분말물질을 사용할 수 있다. 사용 가능한 경질의 자기분말물질중에는 예컨대 스트론튬 페라이트와 같은 경질의 페라이트 ; 희토류 코발트 및 알니코(alnico)등이 있다. 사용가능한 연질 자성분말물질로서는 예컨대 Fe와 Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg등의 금속산화물로 구성되는 연성 페라이트 ; 카르보닐 철분말 및 퍼어말로이(permalloy)분 등이 있다.

자성분말물질의 평균직경은 대체로 경질의 페라이트 분말의 경우에는 0.5 내지 2.0 μm ; 희토류 코발트에 대하여는 1 내지 100 μm , 연성 페라이트와 카르보닐 분말의 경우에는 2 내지 100/ μm 이다.

그러나 본 발명 목적에 사용될 자기분말의 평균직경은 상기한 범위에 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 자성복합물질의 성형방법으로서 통상적인 복합재료의 성형방법을 사용할 수 있다. 통상적으로 접합제 수지가 열경화성이거나 열가소성인 경우에는 압축성형방법이나 사출성형방법이 각각 이용된다. 성형후 자화시키면 제품은 자기등방성이 된다. 따라서, 이방성 자성이 우세한 자기특성을 갖는 제품을 제조하기 위하여는 금형 내에서 자장을 발생시키는 전자석이 장치된 성형기를 사용함으로써 제품을 성형할때 이를 동시에 자화시키는 자장성형법을 이용한다. 이와같은 방법에서는 자장이 금형의 예정된 방향으로 유도되도록, 자성을 통과시키지 않는 비자성 물질과 통상의 자성물질을 조합하여 금형을 구성한다. 일반적으로 금형 캐비티에 대하여는 10,000 Oe 이상의 자장이 필요하다.

[실시에]

본 발명의 자성복합물질을 더 설명하기 위하여 다음에 실시예를 기술하나, 이들은 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[실시에 1]

평균입경이 1.2 μm 인 스트론튬 페라이트 분말 80%를 다음에 설명하는, 이방성 용융상을 형성할 수 있는 중합체 A로 구성된 접합제 수지 20중량%와 혼합시키고, 이 혼합물을 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용융압출하여 칩을 형성시켰다. 실린더온도 300 $^{\circ}\text{C}$, 금형온도 70 $^{\circ}\text{C}$, 사출압력 800kg/cm² 및 부여자장 12,000 Oe의 조건하에서 이 칩을 자장내로 사출성형하여 20mm 직경 \times 5mm두께의 디스크형 시험편을 형성시켰다. 이 시험편의 자기특성을 측정하였다. 자장은 부여하지 않고 상기와 유사한 조건에서 각각 크기가 63.6mm 길이 \times 6.35mm 폭 \times 12.80mm 두께와 130mm 길이 \times 13mm 폭 \times 6.4mm 두께인 2개의 시험편을 제조하였다. 이 시험편의 아이조드(Izod)충격강도와 열변형온도를 측정하였다.

[실시에 2~4]

스트론튬 페라이트 분말비율을 각각 85중량%, 90중량%, 및 95중량%로 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실험을 수행하였다.

[실시에 5~7]

다음에 설명하는 이방성 용융상 성형중합체 B, C 및 D를 중합체 A 대신에 접합제 수지로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실험하였다.

[실시에 8~9]

평균입경이 4 μm 인 분말형태의 Sm₂(Co, Cu, Fe, Zr)₁₇와 평균입경이 3.2 μm 인 Mn-Zn 페라이트 분말을 각각 자성분말물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실험하였다.

[참고실시에 1]

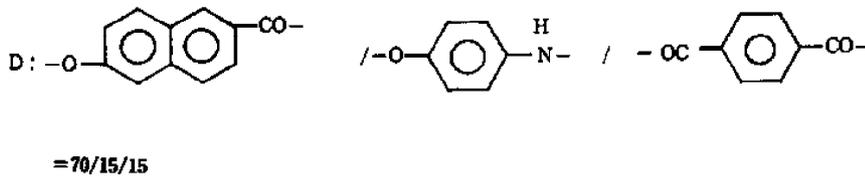
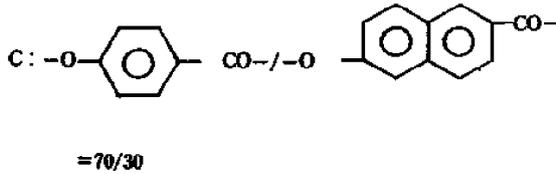
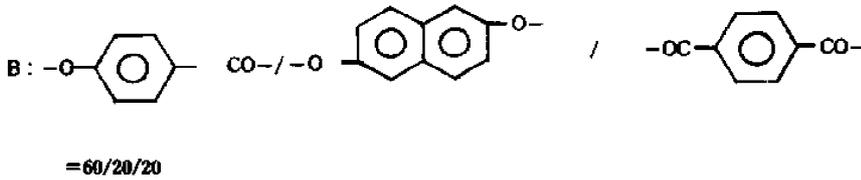
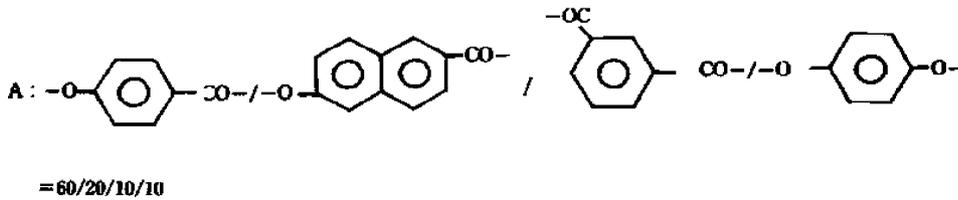
6-나일론을 접합제 수지로서 사용하고, 실린더 온도 280 $^{\circ}\text{C}$, 금형온도 100 $^{\circ}\text{C}$, 사출압력 1000kg/cm²인 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실험하였다.

[참고실시에 2]

PPS/폴리아크릴레이트+폴리아미드(7/3)의 혼합중합체를 접합제 수지로서 사용하고, 실린더 온도 350 $^{\circ}\text{C}$, 금형온도 40 $^{\circ}\text{C}$, 사출압력 800kg/cm²인 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실험하였다.

상기 실시예와 참고실시예를 다음표 1에 요약한다.

실시예에 접합제 수지로서 사용된 이방성 용융-상 성형 중합체 A, B, C 및 D는 각각 다음의 조성을 갖는다.



상기한 수지 A, B, C 및 D를 상세히 기술하면 다음과 같다.

<수지 A>

교반기, 질소공급관, 증류관이 장비된 반응기에 1081중량부의 4-아세트시벤조산과, 460중량부의 6-아세트시-2-나프토산과, 166중량부의 이소프탈산과, 194중량부의 1,4-디아세트시벤젠을 장입하고, 이 혼합물을 질소기류내에서 260℃까지 가열하였다. 반응기에서 아세트산을 증류하여 버리고, 반응기의 내용물을 260℃에서 2.5시간 동안 격렬히 교반한 다음 280℃에서 3시간동안 교반하였다. 온도를 320℃로 더 상승시키고, 질소공급을 중단한 다음 압력이 15분내에 0.1mmHg로 하강하도록 반응기의 압력을 서서히 감소시켰다. 상기 온도와 압력에서 1시간동안 교반을 계속하였다.

이와같이 제조된 중합체는 펜타플루오로에서 0.1중량% 농도로 60℃에서 측정했을때 고유점도가 5.0이었다.

<수지 B>

교반기, 질소공급관 및 증류관이 장비된 반응기에 1081중량부의 아세트시벤조산과 489중량부의 2,6-디아세트시나프탈렌과 332중량부의 테레프탈산을 장입시키고 이 혼합물을 질소기류에서 250℃까지 가열하였다. 반응기에서 아세트산을 증류제거하고 2시간동안 250℃에서 반응기 내용물을 격렬히 교반한 다음 280℃에서 2.5시간동안 교반하였다. 온도를 320℃까지 상승시키고 질소공급을 중단한 다음 반응기의 압력을 서서히 낮추어서, 30분후에 압력이 0.2mmHg가 되게 하였다. 이와같은 온도와 압력조건하에서 1.5시간동안 교반을 계속하였다.

이와같이 얻은 중합체는 펜타플루오로페놀에서 0.1중량%의 농도로 60℃에서 측정했을때 고유점도가 2.5이었다.

<수지 G>

교반기, 질소공급관 및 증류관이 장비된 반응기에 1261중량부의 4-아세트시벤조산과 691중량부의 6-아세트시-2-나프토산을 장입시키고, 이 혼합물을 질소기류에서 250℃까지 가열하였다. 한편 아세트산을 반응기에서 유거하고, 반응기 내용물을 3시간동안 250℃에서 격렬히 교반한 다음, 280℃에서 2시간 더 교반하였다. 온도를 320℃까지 상승시키고 질소공급을 중단한 다음 반응기의 압력을 서서히 감압시켜 20분후 압력이 0.1mmHg가 되게 하였다. 이와같은 온도와 압력조건하에서 교반을 1시간 더 수행하였다.

이와같이 얻어진 중합체는 펜타플루오로페놀에서 0.1중량%의 농도로 60℃에서 측정했을때 고유점도가 5.4이었다.

<수지 D>

교반기, 질소공급관, 증류관이 장비된 반응기에 1612중량부의 6-아세트시-2-나프토산과 290중량부의 4-아세트시-아세트아닐리드와, 249중량부의 테레프탈산과 0.4중량부의 아세트산 나트륨을 장입하고

이 혼합물을 질소기류중에서 250℃까지 가열하였다. 한편 아세트산을 유거하고, 반응기 내용물을 250℃에서 1시간동안 격렬히 교반한 다음 300℃에서 3시간동안 교반하였다. 온도를 340℃까지 상승시키고, 질소공급을 중단한 다음 반응기 압력을 서서히 감압시켜 30분후 압력이 0.2mmHg가 되게 하였다. 이와같은 온도와 압력하에서 교반을 30분간 계속하였다.

이와같이 얻은 중합체는 60℃의 펜타플루오로페놀에서 0.1중량%의 농도로 측정했을때 고유점도가 3.90이었다.

[표 1]

	조 성		기계적 성질		자 기 특 성				
	자성분말 (중량%)	접합제수지 (중량%)	충격강도 (kg · cm/ cm)	열변형온도 (℃)	장류자속밀도 (G)	보자력 (Oe)	최대에너지격 (MG · Oe)	최대 두자율	
실 시 예	1	스트론튬페라이트 (80)	A (20)	4.2	230℃	2290	2240	1.36	-
	2	" (85)	A (15)	3.9	230℃	2360	2310	1.41	-
	3	" (90)	A (10)	3.5	230℃	2410	2320	1.43	-
	4	" (95)	A (5)	3.6	230℃	2730	2690	1.60	-
	5	" (90)	B (10)	3.8	230℃	2650	2570	1.58	-
	6	" (90)	C (10)	3.7	230℃	2590	2610	1.56	-
	7	" (90)	D (10)	4.0	230℃	2630	2560	1.56	-
	8	희보류코발트 (90)	A (10)	3.4	230℃	6680	6210	9.80	-
	9	Mn-Zn페라이트 (90)	A (10)	3.5	230℃	-	-	-	24
참 고 실 시 예	1	스트론튬페라이트 (90)	6-나일론 (10)	2.7	165℃	2350	1900	1.35	-
	2	" (90)	PPS (10)	2.6	230℃	2610	2590	1.57	-

(57) 청구의 범위

청구항 1

자성분말과, 이방성 용융상을 형성할 수 있는 용융-가공가능한 중합체의 접합제 수지로 구성되는 것을 특징으로 하는 자성복합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 5 내지 99중량%의 자성분말과 1 내지 95중량%의 접합제 수지로 구성되는 것을 특징으로 하는 자성복합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 7 내지 20중량%의 접합제 수지로 구성되는 것을 특징으로 하는 자성복합물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 자성분말과 상기 접합제 수지로 이루어지는 배합물을 성형함으로써 형성된 자성복합물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 접합제수지 폴리에스테르는 60℃에서 펜타플루오로페놀중의 0.1중량퍼센트의 농도로 용해했을때 약 2.0 내지 10.0dl/g의 고유점도를 나타내는 것을 특징으로 하는 자성복합물.

청구항 6

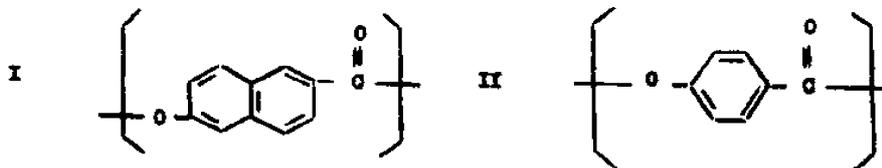
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 접합제수지 폴리에스테르는 6-히드록시-2-나프틸, 2,6-디히드록시나프탈렌 및 2,6-디카르복시나프탈렌으로부터 선택된 나프탈렌 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 자성복합물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 접합제수지 폴리에스테르는 약 10% 이상의 나프탈렌 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 자성복합물.

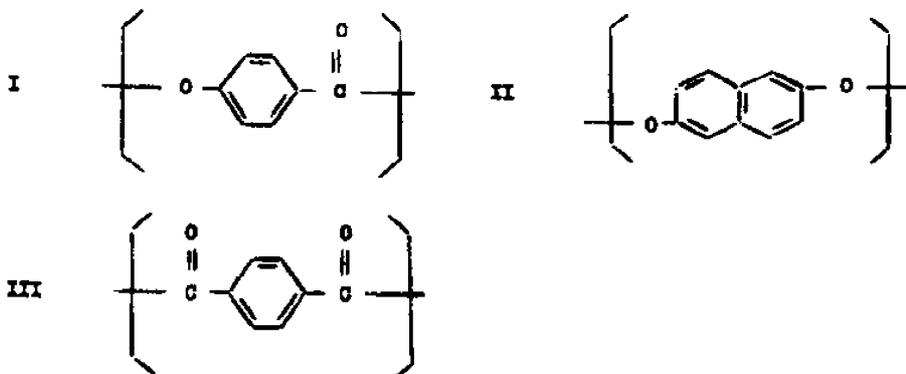
청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 접합제수지 폴리에스테르는 약 10 내지 90몰%의 단위 I과 약 10 내지 90몰%의 단위 II를 함유하는 다음과 같은 반복단위 I과 II로 구성되는 것을 특징으로 하는 자성복합물.



청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 접합제수지 폴리에스테르는 약 30 내지 70몰%의 단위 I를 함유하는 다음과 같은 반복단위 I, II 및 III으로 구성되는 것을 특징으로 하는 자성복합물.



청구항 10

제 9 항에 있어서, 접합제수지 폴리에스테르는 약 40 내지 60몰%의 단위 I, 약 20 내지 30몰%의 단위 II 및 약 20 내지 30몰%의 단위 III을 함유하는 것을 특징으로 하는 자성복합물.