(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0093460
(43) 공개일자 2020년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 161/28 (2006.01) *B29C 64/112* (2017.01)
B29C 64/30 (2017.01) *C09D 123/04* (2006.01)
C09D 123/10 (2006.01) *C09D 125/04* (2006.01)
C09D 133/12 (2006.01) *C09D 161/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 161/28 (2013.01)
B29C 64/112 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2020-0009723
(22) 출원일자 2020년01월28일
심사청구일자 2020년01월28일
(30) 우선권주장
1020190010365 2019년01월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
배창준
경상남도 창원시 성산구 가음정로11번길 5-20(가음동)
장성완
부산광역시 부산진구 진사로61번길 29(개금동, 개금시영아파트)
(74) 대리인
특허법인아이피매그나

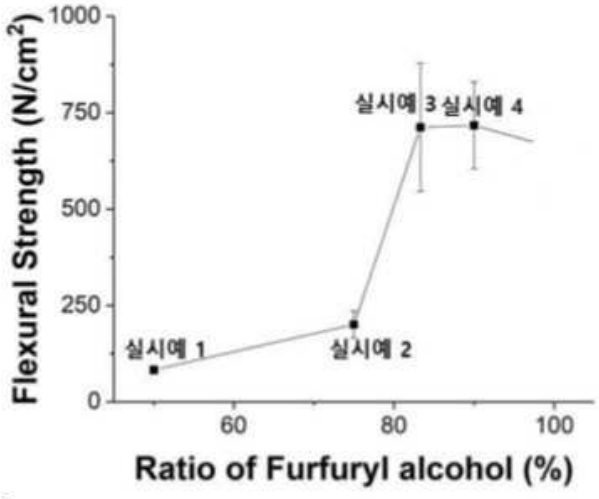
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **3D 프린팅용 바인더 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 3D 프린팅용 바인더 및 이의 제조방법에 대한 것으로, 상세하게는 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머; 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머;를 포함하는 바인더 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
B29C 64/30 (2017.08)
B33Y 40/00 (2013.01)
C09D 123/04 (2013.01)
C09D 123/10 (2013.01)
C09D 125/04 (2013.01)
C09D 133/12 (2013.01)
C09D 161/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10083637
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업핵심기술개발사업
연구과제명 3D프린팅을 이용한 친환경자동차 핵심부품 지원시스템 개발
기 여 율 1/1
주관기관 자동차부품연구원
연구기간 2019.03.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

단계중합(step polymerization) 기능기를 모노머 또는 폴리머; 및

사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머;를 포함하는,

3D 프린팅용 바인더.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol), 푸르푸릴 알코올 유도체(Furfuryl alcohol derivative), 푸르푸릴 알코올-포름 알데히드(Furfuryl alcohol-formaldehyde), 푸르푸릴 알코올-비스페놀-포름알데히드(Furfuryl alcohol-bisphenol-formaldehyde), 페놀-포름알데히드 유도체(phenol-formaldehyde derivative) 및 멜라민-알데히드(melamine-aldehyde) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는,

3D 프린팅용 바인더.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA), 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트(Poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 에틸렌(ethylene), 프로필렌(propylene) 및 스티렌(styrene) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는,

3D 프린팅용 바인더.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머의 중량 대비 상기 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머가 1 내지 49 중량% 포함되는,

3D 프린팅용 바인더.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 바인더는 경화촉진제를 더 포함하는,

3D 프린팅용 바인더.

청구항 6

단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 혼합하는 단계;를 포함하는,

3D 프린팅용 바인더 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 모노머 또는 폴리머를 혼합하는 단계 이후 경화촉진제를 혼합하는 단계를 더 포함하는,

3D 프린팅용 바인더 제조방법.

청구항 8

주물사(casting sand) 및 산을 혼합하는 단계;

단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 혼합하여 바인더를 제조하는 단계; 및

상기 산이 혼합된 주물사에 상기 바인더를 도포하는 단계;를 포함하는,

3D 프린팅 주형의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 바인더를 도포하는 단계 이후 UV를 조사하거나 열처리하여 경화시키는 단계를 더 포함하는,

3D 프린팅 주형의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 바인더를 도포하는 단계 이후 40 내지 60℃에서 1차 경화시키는 단계;

상기 1차 경화시키는 단계 이후 70 내지 90℃에서 2차 경화시키는 단계;를 더 포함하는,

3D 프린팅 주형의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 바인더를 도포하는 단계 이후 70 내지 90℃에서 경화시키는 단계;를 더 포함하는,

3D 프린팅 주형의 제조방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 바인더를 도포하는 단계 이후 상기 도포된 바인더를 제거하는 단계를 더 포함하고,

상기 도포된 바인더가 제거되는 단계에서 온도에 따라 바인더 중량이 감소되는 열중량 분석 그래프를 미분하여 온도에 따르는 중량 변화의 기울기를 나타낸 그래프에서, 상기 도포된 바인더가 제거되는 온도 구간은 3개 구간으로 나타나는,

3D 프린팅 주형의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 물성 및 강도를 조절할 수 있는 하이브리드 3D 프린팅 주형 제조용 바인더 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 들어 3D 프린팅에 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 3D 프린팅 기술이란, 3차원으로 설계된 디지털 도면 정보에 따라 입체적 형태를 출력하는 제작기술이다.

[0004] 특히, 주조 산업에 있어 자동차, 항공, 조선을 비롯한 대형 사이즈의 주형 제품 및 복합한 주형 제품을 사형 제작용 목형 또는 금형 없이 바로 제작하여 원가를 절감할 수 있어, 이에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0005] 한편, 주형 제품을 제조하기 위한 다양한 3D 프린팅 기술이 있다. 그 중 바인더 제팅(Binder jetting) 기술은 파우더 형태의 주재료에 바인더를 이용하여 선택적으로 2차원 단면을 형성하는 기술로, 분말형태의 다양한 재료를 활용할 수 있기 때문에 금속, 고분자, 분말 등 활용범위가 넓다.

[0006] 이 경우, 주형 제품의 생산성을 높이기 위하여, 제조과정에서 주물사(casting sand)가 바인더에 의해 경화되는 시간을 단축시킬 필요가 있다.

[0007] 대한민국 등록특허 제10-1131080호에서는 주형 조형용 점결제 조성물이 개시된 바 있으며, 구체적으로는 축합된 탄닌 및 푸르푸릴 알코올을 포함하는 점결제 조성물이 개시된 바 있다.

[0008] 3D 프린팅으로 주형을 제조하는 경우, 반응제가 코팅된 주물사(casting sand)를 1차 적층한 뒤 열경화성 바인더를 도포하는 과정을 반복적으로 거치게 된다. 이때, 바인더로 단계중합반응(step polymerization)을 하는 모노머 또는 폴리머인 푸르푸릴 알코올이 사용되었으나, 단계중합반응을 하는 모노머 또는 폴리머는 반응제어가 어려워 전체 생산속도가 느려지는 등의 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1131080호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 주형 제조시 경화 속도를 단계별로 제어하고, 주물사 내 바인더의 침투성 및 분산성을 향상시켜 주형의 생산성을 높이고, 가스 집중 발생 현상을 완화시키며, 하이브리드 배합비에 따라 물성 및 강도를 조절할 수 있는 하이브리드 3D 프린팅 주형 제조용 바인더를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0014] 본 발명의 실시예를 따르는 바인더는 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머; 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머;를 포함한다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 바인더에서 상기 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol), 푸르푸릴 알코올 유도체(Furfuryl alcohol derivative), 푸르푸릴 알코올-포름 알데히드(Furfuryl alcohol-formaldehyde), 푸르푸릴 알코올-비스페놀-포름알데히드(Furfuryl alcohol-bisphenol-formaldehyde), 페놀-포름알데히드 유도체(phenol-formaldehyde derivative) 및 멜라민-알데히드(melamine-aldehyde) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 바인더에서 상기 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA), 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트(Poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 에틸렌(ethylene), 프로필렌(propylene) 및 스티렌(styrene) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 바인더에서 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머의 중량 대비 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머가 1 내지 49 중량% 포함될 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅용 바인더는 상기 바인더를 포함한다.

[0019] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅용 바인더는 경화촉진제를 더 포함할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅용 바인더 제조방법은 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 혼합하는 단계;를 포함한다.

[0021] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅용 바인더 제조방법은 상기 모노머 또는 폴리머를 혼합하는 단계 이후 경화촉진제를 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅 주형의 제조방법은 주물사(casting sand) 및 산을 혼합하는 단계; 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 혼합하여 바인더를 제조하는 단계; 및 산이 혼합된 주물사에 상기 바인더를 도포하는 단계;를 포함한다.

[0023] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅 주형의 제조방법은 상기 바인더를 도포하는 단계 이후에 UV를 조사하거나 열처리하여 경화시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅 주형의 제조방법은 상기 바인더를 도포하는 단계 이후 40 내지 60℃에서 1차 경화시키는 단계; 및 상기 1차 경화시키는 단계 이후 70 내지 90℃에서 2차 경화시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅 주형의 제조방법은 상기 바인더를 도포하는 단계 이후 70 내지 90℃에서 경화시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅 주형의 제조방법은 상기 바인더를 도포하는 단계 이후 바인더를 제거하는 단계를 더 포함하고, 상기 도포된 바인더가 제거되는 단계에서 온도에 따라 바인더 중량이 감소되는 열중량 분석 그래프를 미분하여 온도에 따르는 중량 변화의 기울기를 나타낸 그래프에서, 상기 바인더가 제거되는 온도 구간은 3개 구간으로 나타날 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅 주형 제조용 바인더는 주형 제조시 경화 속도를 단계별로 제어하고, 주물사 내 바인더의 침투성 및 분산성을 향상시켜 주형의 생산성을 높이고, 가스 발생 집중 현상을 완화시키며, 하

이브리드 배합비에 따라 물성 및 강도를 조절하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머의 중합반응을 예시한 것이다.

도 2는 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머의 중합반응을 예시한 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예를 따르는 바인더의 배합비에 따라 3D 프린팅 된 시편의 경화 조건에 따른 굽힘강도의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예를 따르는 바인더의 배합비에 따라 3D 프린팅 된 시편의 굽힘강도를 비교한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예를 따르는 바인더 제거시의 열중량 분석 그래프이다.

도 6은 본 발명의 비교예 및 실시예의 바인더에 의해 3D 프린팅 된 시편의 형상을 비교한 것이다.

도 7 은 본 발명의 비교예 및 실시예의 바인더에 의해 3D 프린팅 된 주형에 주철 주물을 부은 후 주형의 잔존율을 비교한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 비교예 및 실시예의 바인더에 의해 3D 프린팅 된 시편의 굴곡강도를 비교한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예의 바인더에 의해 3D 프린팅 된 제품 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0032] 본 명세서에서 사용되는 "포함하는"과 같은 표현은, 해당 표현이 포함되는 문구 또는 문장에서 특별히 다르게 언급되지 않는 한, 다른 실시예를 포함할 가능성을 내포하는 개방형 용어(open-ended terms)로 이해되어야 한다.

[0033] 본 명세서에서 사용되는 "바람직한" 및 "바람직하게"는 소정 환경 하에서 소정의 이점을 제공할 수 있는 본 발명의 실시 형태를 지칭한다. 그러나, 동일한 환경 또는 다른 환경 하에서, 다른 실시 형태가 또한 바람직할 수 있다. 추가로, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 의미하지 않으며, 본 발명의 범주로부터 다른 실시 형태를 배제하고자 하는 것은 아니다.

[0034] 각 단계들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않은 이상 명기된 순서와 다르게 일어날 수 있다. 즉, 각 단계들은 명기된 순서와 동일하게 일어날 수도 있고 실질적으로 동시에 수행될 수도 있으며 반대의 순서대로 수행될 수도 있다.

[0035] 본 발명의 실시예를 따르는 바인더는 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머; 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머;를 포함한다.

[0036] 상기 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 단계중합(step polymerization)을 하는 모노머 또는 폴리머를 의미한다. 또한, 상기 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 사슬중합(chain polymerization)을 하는 모노머 또는 폴리머를 의미한다.

[0037] 종래에는 단일 활성화 시스템으로 인해 경화 속도를 제어하는데 어려움이 있었다. 보다 구체적으로, 경화 속도가 느린 바인더의 경우, 리코딩 시 프린팅물의 쓸림 현상 등으로 조도 및 결함 문제가 있다. 반면 경화 속도가 빠른 바인더의 경우, 주물사 내로 바인더의 침투가 어려워 분산성 문제가 있다. 또한, 상기 단일 활성화 시스템으로 인해 사형 주조시 가스 발생이 거의 동시에 일어남으로서 핀홀 등의 결함이 유발되었다.

[0038] 만약 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머만을 포함하는 바인더를 사형 주형 제조용 바인더로 사용할 경우, 고온에서 경화가 일어나므로 공정이 느리며, 많은 에너지가 필요하여 생산성이 낮으며, 주형 제조시 바인더의 경화속도를 제어하지 못하는 단점이 있다.

[0039] 또한, 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머만을 포함하는 바인더를 사형 주

형 제조용 바인더로 사용할 경우, 정지반응에 의해 경화반응이 중도에 멈출 수 있고, 경화 후 강도 및 내열 특성이 저하될 수 있다.

[0040] 이에 반해, 본 발명의 실시예에 따른 바인더는 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 및 상기 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 모두 포함한다.

[0041] 본 발명의 상기 바인더는 경화 활성화 조건이 상이한 2 종 이상의 바인더를 포함함으로서, 서로 다른 활성화 시스템을 이용하여 경화 속도 및 순서를 조절하여 전체 중합도를 제어할 수 있다. 보다 구체적으로, 서로 다른 활성화 시스템을 가진 2종 이상의 바인더가 반응조건에 따라 선택적으로 작용함으로서, 경화의 속도 및 순서를 조절할 수 있으며, 주조시 서로 다른 조성물이 분해되는 온도가 상이하므로 바인더를 제거하기 위한 열처리시 가스 발생이 집중되는 현상을 완화시킬 수 있다.

[0042] 예를 들어, 하기의 단계를 통한 주형 제조 시, 주물사에 본 발명의 실시예에 따른 바인더 도포 후 UV 조사 또는 열처리를 통해 Pre-network를 형성하여 강도를 향상시킬 수 있다.

[0043] 일 실시예로서, 주물사 및 산을 일정 비율로 고르게 혼합한 후, Layer-by-Layer 방식인 3D프린팅 적용을 위해 일정 두께로 고르게 리코팅 한다. 이 후 원하는 영역에 본 발명의 실시예에 따른 바인더를 일정량 고르게 도포한다. 이후, UV 조사 처리 또는 열처리를 수행할 때, 상대적으로 반응속도가 빠른 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머가 경화되어 주물사 간의 Pre-network를 형성하게 된다.

[0044] 이와 같이, Pre-network를 형성함으로서 리코딩시 프린팅물의 쓸림 현성을 완화시킬 수 있고, 2종 이상의 바인더가 서로 다른 조건에서 반응하므로, 어느 한 성분이 반응시 다른 성분이 용매 역할을 수행하여 침투성 및 분산성이 향상될 수 있다.

[0045] 이후, 다시 주물사를 리코팅한 후 동일한 과정을 반복하여 원하는 성형품을 형성할 수 있다. 해당 물품은 상온 내지 열처리를 통한 추가 경화과정을 거쳐 주형으로서 사용될 수 있다.

[0046] 본 발명의 실시예를 따르는 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 단량체, 올리고머간의 반응에 의해 매트릭스 전체를 통하여 성장하는 모노머 또는 폴리머이다(도 1에 예시).

[0047] 본 발명의 실시예를 따르는 상기 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 자체적으로 활성화되거나 외부의 산 또는 염기 조건에 의하여 활성화될 수 있다.

[0048] 일 실시예로서, 상기 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 알코올기, 알데히드기 등의 단계중합 기능기를 포함할 수 있다.

[0049] 일 실시예로서, 바람직하게는 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol),푸르푸릴 알코올 유도체(Furfuryl alcohol derivative), 푸르푸릴 알코올-포름 알데히드(Furfuryl alcohol-formaldehyde), 푸르푸릴 알코올-비스페놀-포름알데히드(Furfuryl alcohol-bisphenol-formaldehyde), 페놀-포름알데히드 유도체(phenol-formaldehyde derivative) 및 멜라민-알데히드(melamine-aldehyde) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol)을 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 실시예를 따르는 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 제한된 수의 사슬에 단량체 단위의 연속적인 첨가에 의해 성장할 수 있다(도 2에 예시)

[0051] 본 발명의 실시예를 따르는 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 라디칼에 의해서 경화반응이 일어나며, 라디칼을 발생시킬 수 있는 개시제가 UV 조사 또는 열처리에 의해 활성화됨에 따라 UV 조사 또는 열처리에 의해 경화반응이 일어날 수 있다.

[0052] 일 실시예로서, 상기 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머는 아크릴레이트기, 바이닐기 등의 사슬중합 기능기를 포함할 수 있다.

[0053] 일 실시예로서, 바람직하게는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA), 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트(Poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 에틸렌(ethylene), 프로필렌(propylene) 및 스티렌(styrene) 중에서 선택되는 어느 하나 이상으르 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA)을 포함할 수 있다.

[0054] 본 발명의 실시예를 따르는 바인더는 서로 다른 반응조건에서 경화하는 모노머 또는 폴리머를 포함함으로서, 이

의 배합비를 조절하여 제조되는 주형제품의 물성, 예를 들어 강도를 조절할 수 있다.

[0055] 일 실시예로서, 본 발명의 바인더는 바람직하게는 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 중량 대비 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머가 1 내지 49 중량% 포함될 수 있으며, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 9 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 9 내지 25중량% 포함할 수 있다.

[0056] 만약, 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 대비 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 1% 미만 포함하는 경우, 반응제어가 어려워 공정시간이 많이 소모되어 전체 생산속도가 느려지고, 2 차적 열처리 과정에서 유독가스가 발생할 수 있다. 또한, 49%를 초과하여 포함하는 경우, 제조되는 주형의 강도가 매우 낮아 바인더로서의 역할을 수행하기 어려울 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅 주형 제조용 바인더는 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 포함하는 바인더를 포함한다.

[0058] 이때, 상기 바인더는 경화 촉진제를 더 포함할 수 있다. 상기 경화 촉진제는 상기 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머의 경화를 촉진하는 경화 촉진제 및 상기 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머의 경화를 촉진하는 경화 촉진제 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0059] 상기 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머의 경화를 촉진하는 경화 촉진제는 톨루엔 설폰산(Toluene sulfonic acid), 자일렌 설폰산(Xylene sulfonic acid), 벤젠 설폰산(Benzene sulfonic acid), 페놀 설폰산(Phenol sulfonic acid) 및 말레산 무수물(maleic anhydride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상기 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머의 경화를 촉진하는 경화 촉진제는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드 (Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide, TPO), 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 (2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone), 벤조페논(Benzophenone), 캄퍼퀴논(Camphorquinone) 및 아조비스아이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한된 것은 아니다.

[0060] 또한, 본 발명의 실시예는 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 혼합하는 단계;를 포함하는 3D 프린팅 주형 제조용 바인더 제조방법을 제공한다.

[0061] 이때, 상기 혼합 단계는 용액상에 상기 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 넣고 혼합하는 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 제한된 것은 아니다.

[0062] 또한, 상기 혼합하는 단계는 경화촉진제를 더 포함하여 혼합이 수행될 수 있다. 상기 경화촉진제에 대해서는 전술한 바와 같다.

[0063] 일 실시예로서, 상기 혼합하는 단계에서 본 발명의 바인더는 바람직하게는 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 중량 대비 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머가 1 내지 49 중량% 포함하여 혼합할 수 있으며, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 9 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 9 내지 25중량% 포함하여 혼합할 수 있다.

[0064] 또한, 본 발명의 실시예는 주물사(casting sand) 및 산을 혼합하는 단계; 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 혼합하여 바인더를 제조하는 단계; 및 산이 혼합된 주물사에 상기 바인더를 도포하는 단계;를 포함하는 3D 프린팅 주형의 제조방법을 제공한다. 이하, 본 발명의 실시예에 따른 3D 프린팅 주형의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0065] 본 발명의 실시예에 따른 3D 프린팅 주형의 제조방법은 주물사(casting sand) 및 산을 혼합하는 단계를 포함한다. 이때, 상기 산은 아릴설폰산(aryl sulfonic acid), 설폰산(sulfonic acid) 및 인산(phosphoric acid) 중 어느 하나가 사용될 수 있으나, 이에 제한된 것은 아니다.

[0066] 또한, 일 실시예로서, 상기 산은 상기 주물사의 중량% 대비 0.1 내지 3 중량%가 사용되는 것이 바람직하며, 0.2

내지 1 중량%가 사용되는 것이 더욱 바람직하다.

[0067] 본 발명의 실시예에 따른 3D 프린팅 주형의 제조방법은 단계중합(step polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머 및 사슬중합(chain polymerization) 기능기를 포함하는 모노머 또는 폴리머를 혼합하여 바인더를 제조하는 단계를 포함한다. 이에 대해서는 전술한 바와 같다.

[0068] 본 발명의 실시예에 따른 3D 프린팅 주형의 제조방법은 산이 혼합된 주물사에 상기 바인더를 도포하는 단계를 포함한다. 이때, 상기 바인더의 도포는 바인더 제트 방법에 의해 사용될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 종래의 용액 도포법 또는 주형제조에 사용되는 종래의 바인더 도포법이 사용될 수 있다.

[0069] 또한, 일 실시예로서, 상기 바인더는 상기 주물사의 중량 대비 1 중량% 내지 10 중량% 가 도포될 수 있으며, 바람직하게는 1.5 중량% 내지 3.5 중량%가 도포될 수 있다.

[0070] 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅 주형의 제조방법은 상기 도포하는 단계 이후 후처리 방식으로 상기 바인더를 경화시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 바인더를 경화시키는 단계로서 UV를 조사하는 단계 또는 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 경화 단계는 바인더에 포함되는 경화촉진제의 종류에 따라 경화 조건이 달라질 수 있다.

[0071] 또한, 일 실시예로서, 상기 UV를 조사하는 단계에서 중합 개시제로서 광중합 개시제 중의 하나인 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드 (Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide, TPO)를 사용할 수 있다. 또한, 열중합 개시제 중 하나인 아조비스아이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)을 사용할 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅 주형의 제조방법은 상기 바인더를 도포하는 단계 이후 40 내지 60℃에서 1차 경화시키는 단계; 및 상기 1차 경화시키는 단계 이후 70 내지 90℃, 보다 바람직하게는 80℃ 부근에서 2차 경화시키는 단계;를 더 포함할 수 있다. 또한, 80℃ 부근에서 1시간 경화 또는 80℃ 부근에서 2시간 더 경화시킬 수도 있다.

[0073] 이는, 본 발명의 실시예를 따르는 3D 프린팅 주형의 제조방법의 경우, 단일 바인더의 단일 경화 활성화 시스템이 아니므로, 두 개 이상의 온도 구간으로 나뉘어 경화 활성화되는 과정으로 수행되는 것을 의미한다. 이와 같이 바인더 및 조성비에 따라 서로 다른 경화 조건에서 활성화가 진행할 수 있다.

[0074] 이하, 하기 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0076] <실시예 1_3D 프린팅 주형 제조용 바인더 제조(1)>

[0077] 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol) 50g 및 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA) 50g을 혼합하여 바인더를 제조하였다.

[0079] <실시예 2_3D 프린팅 주형 제조용 바인더 제조(2)>

[0080] 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol) 75g 및 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA) 25g을 혼합하여 바인더를 제조하였다.

[0082] <실시예 3_3D 프린팅 주형 제조용 바인더 제조(3)>

[0083] 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol) 83g 및 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA) 17g을 혼합하여 바인더를 제조하였다.

[0085] <실시예 4_3D 프린팅 주형 제조용 바인더 제조(4)>

[0086] 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol) 90g 및 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA) 10g을 혼합하여 바인더를 제조하였다.

[0088] <비교예 1_3D 프린팅 주형 제조용 바인더 제조(1)>

[0089] 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol) 100g을 포함하는 바인더를 제조하였다.

[0091] <실험예 1> 경화 시간에 따른 굽힘강도 측정 (1)

[0092] 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 바인더를 도포한 다음, 각각 50℃에서 1시간 경화 및 이후 80℃에서 30분 경화시켜 3D 프린팅 방법으로 시편을 제작하였다. 또한, 80℃ 1시간 경화 또는 80℃에서 2시간 경화시켜 3D 프린팅 방법으로 각각 시편을 제작하였다. 상기 시편은 지름 25.0 ±0.1mm 및 두께 2.0±0.1mm을 갖는 디스크형태로 제작하였다.

[0093] 상기 제작된 시편을 이축강도용 지그에 장착한 후 만능재료시험기를 이용하여 ISO 6872규격에 맞춰 Piston-on-three-ball 방법으로 굽힘강도를 측정하였다.

[0094] 상기 측정 결과는 도 3 및 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0096]

	50℃-1시간,80℃-30분 (N/cm^2)	80℃-1시간 (N/cm^2)	80℃-2시간 (N/cm^2)
실시예 1	165	85	165
실시예 2	625	210	440

[0097] 도 3 및 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 2에 의해 제조된 바인더를 50℃에서 1시간 경화시킨 후 80℃에서 30분 경화시킨 경우에, 약 625 N/cm^2의 가장 높은 강도값을 가짐을 확인할 수 있다.

[0099] <실험예 2> 굽힘강도 측정 (2)

[0100] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에 의하여 제조된 바인더를 이용하여 상기 실험예 1에서 수행한 방법으로 80℃ 1시간 경화조건에서 시편을 제작하고, 굽힘강도를 측정하였다.

[0101] 상기 측정 결과는 도 4 및 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0103]

	굽힘강도값(N/cm^2)
실시예 1	83
실시예 2	200
실시예 3	725
실시예 4	720
비교예 1	685

[0104] 도 4 및 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 3의 바인더 배합비의 경우, 가장 높은 강도값을 나타내다. 또한, 실시예 3 및 4에 의해 제조된 바인더의 경우, 비교예 1에 의해 제조된 바인더보다도 높은 강도값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0106] <실험예 3> 열중량 분석

[0107] 비교예 1의 바인더 및 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol) 80g 및 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-

Hexanediol diacrylate, HDDA) 20g을 혼합하여 제조한 바인더를 사용하여 80℃에서 1시간 동안 경화하여 3D 프린팅된 주형을 제조하였다. 각각의 경우에 대하여, 열처리 온도에 따른 주형 내 바인더 제거 패턴을 열중량 분석을 통하여 분석하였다. 정확한 분석을 위해 열중량 분석 그래프를 미분하여 중량 변화에 따른 기울기를 분석하였다.

[0108] 상기 분석 결과를 도 5에 나타내었다.

[0109] 상기 결과에 따르면, 비교예의 경우, 500℃ 부근에서 바인더가 가장 많이 제거되며, 단일 단계의 감량 패턴을 보이는 것을 확인할 수 있다. 반면, 본 발명의 실시예의 경우, 바인더가 제거되는 온도 구간이 3 구간으로 나뉘어 바인더가 제거되는 것을 확인할 수 있다. 이로써 본 발명의 실시예를 따르는 바인더를 이용하여 3D 프린팅 주조시 가스 배출이 집중되어 발생할 수 있는 핀홀 등의 결함을 완화시킬 수 있다.

[0111] <실험예 4> 주형 잔존율 분석

[0112] 비교예 1의 바인더 및 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol) 80g 및 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA) 20g을 혼합하여 제조한 바인더를 사용하여 80℃에서 1시간 동안 경화조건으로 실린더형의 주조용 시편을 제작하여, 제작된 주형의 형상을 도 6에 나타내었다.

[0113] 다음으로, 테스트용 몰드에 상기 제조된 실린더 시편을 장착한 다음, 주철 주물을 부어, 시편의 잔존율을 확인한 결과를 도 7에 나타내었다.

[0114] 주형이 주물을 버티지 못하고 파괴되는 경우에 결함이 발생될 수 있는데, 본 발명의 실시예를 따르는 제조방법에 의한 주형은 강도가 적절하고 통기성이 좋아 주형의 잔존율이 우수한 것을 확인하였다.

[0116] <실시예 5_3D 프린팅 주형 제조용 바인더 제조(5)>

[0117] 푸르푸릴 알코올(Furfuryl Alcohol) 80g 및 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA) 20g을 혼합하여 바인더를 제조하였다.

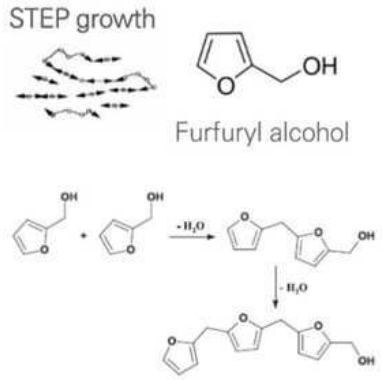
[0119] <실험예 5> 굽힘강도 측정 (3)

[0120] 상기 실시예 5 및 비교예 1의 바인더를 이용하여 상기 실험예 1에서 수행한 방법과 동일한 방법으로 시편을 제작하고, 굽힘강도를 측정하여 그 결과를 도 8에 나타내었다. 상기 측정 결과에 따르면 굽힘강도 값은 각각 비교예 1의 바인더의 경우 409 N/cm^2 인데 반해, 실시예 5의 바인더의 경우 820 N/cm^2 로, 하이브리드 바인더의 경우 단일 바인더보다 큰 강도값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

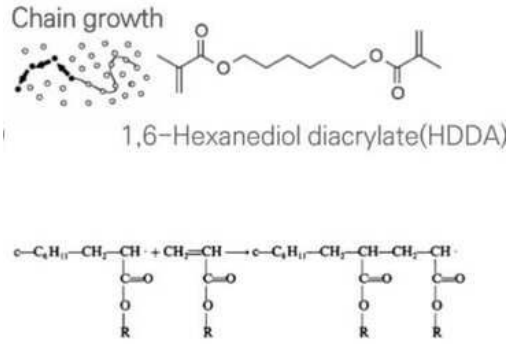
[0121] 상기 실시예 5의 바인더를 이용하여 제조한 3D 프린팅물을 도 9에 나타내었다.

도면

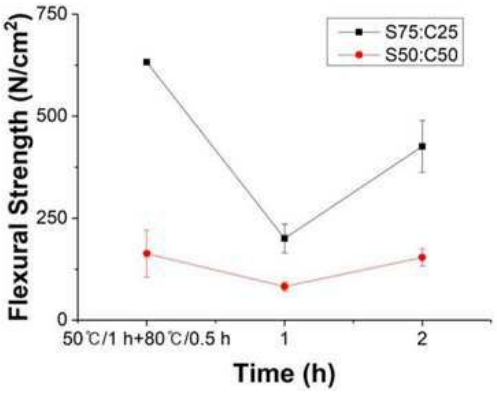
도면1



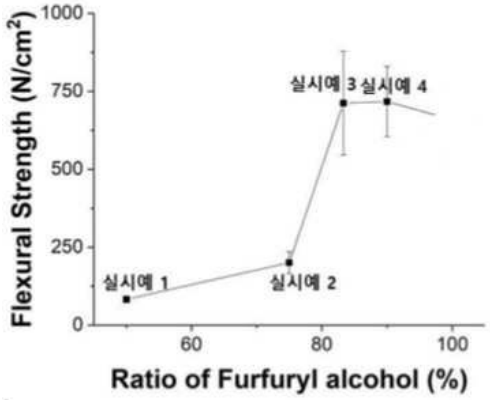
도면2



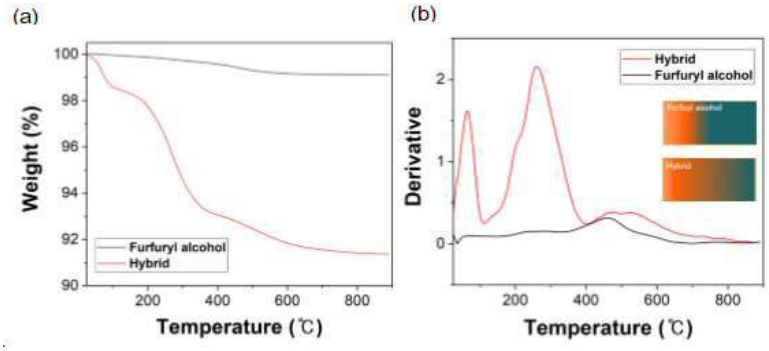
도면3



도면4


Flexural Strength (N/cm²)
1000
750
500
250
0
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
60
80
100
Ratio of Furfuryl alcohol (%)

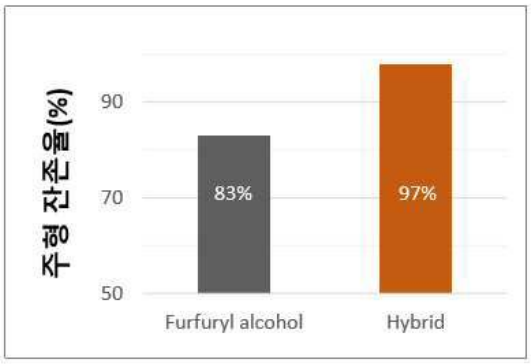
도면5


(a)
Weight (%)
100
98
96
94
92
90
Furfuryl alcohol
Hybrid
200
400
600
800
Temperature (℃)
(b)
Derivative
2
1
0
Hybrid
Furfuryl alcohol
200
400
600
800
Temperature (℃)

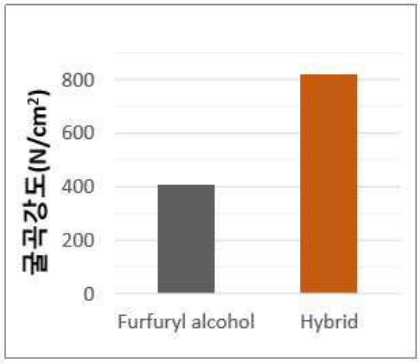
도면6


주조 테스트용 시편 (주조 전)
Furfuryl alcohol (주조 후)
Hybrid (주조 후)

도면7


주형 잔존율(%)
90
70
50
83%
97%
Furfuryl alcohol
Hybrid

도면8


굴곡강도(N/cm²)
800
600
400
200
0
Furfuryl alcohol
Hybrid

도면9

