(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0092513
(43) 공개일자 2020년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/36 (2006.01) *B33Y 70/00* (2020.01)
C08G 77/14 (2006.01) *C08G 77/38* (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/36 (2013.01)
C08G 77/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0005356
(22) 출원일자 2019년01월15일
심사청구일자 2019년01월15일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김진국
경상남도 진주시 내동로348번길 10, 110동 704호 (가좌동, 가좌그린빌주공아파트)
(74) 대리인
이원희

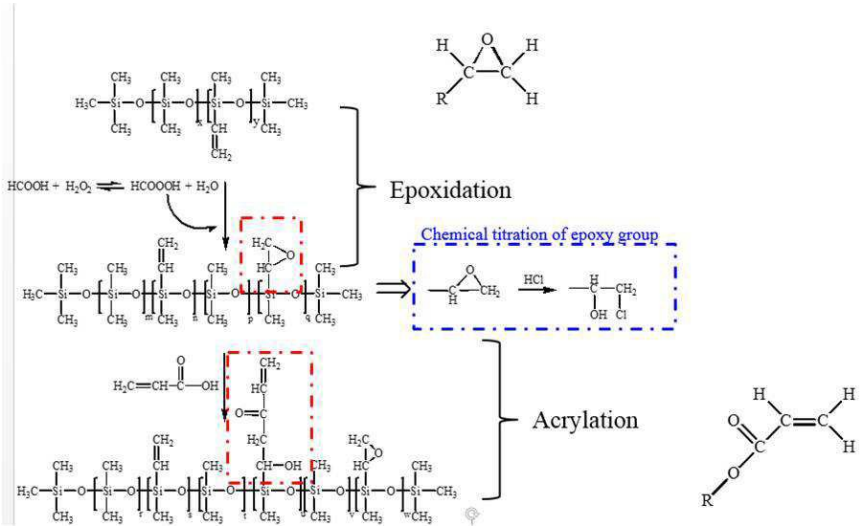
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **3D 프린터용 광경화 조성물**

(57) 요 약

비닐기를 포함하는 실리콘 검을 이용하여 에폭시화(epoxidation)시켜 에폭시기를 포함하는 실리콘 검을 형성하고, 에폭시기를 포함하는 실리콘 검을 아크릴레이트화(acrylation)시켜 형성된 아크릴레이트기를 포함하는 실리콘 검; 실리카; 및 광개시제;를 포함하는 3D 프린터용 광경화 조성물이 개시된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 77/20 (2013.01)
C08G 77/38 (2013.01)
C08L 83/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10067683
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 핵심소재원천기술개발사업(2단계)
연구과제명 고차단성 탄성소재 제조 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 (주)강림퓨얼테크
연구기간 2018.07.01 ~ 2019.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

비닐기를 포함하는 실리콘 검을 이용하여 에폭시화(epoxidation)시켜 에폭시기를 포함하는 실리콘 검을 형성하고, 에폭시기를 포함하는 실리콘 검을 아크릴레이트화(acrylation)시켜 형성된 아크릴레이트기를 포함하는 실리콘 검;

실리카; 및

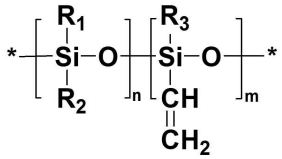
광개시제;를 포함하는 3D 프린터용 광경화 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비닐기를 포함하는 실리콘 검은 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 광경화 조성물:

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서,

R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 수소(H) 또는 C_{1-3}의 알킬기이고,

n은 1 내지 500의 정수이고,

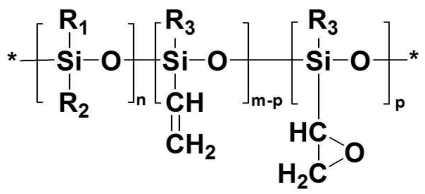
m은 1 내지 500의 정수이다).

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 에폭시기를 포함하는 실리콘 검은 하기 화학식 2로 표시되는 실리콘인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 광경화 조성물:

<화학식 2>



(상기 화학식 2에서,

R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 수소(H) 또는 C_{1-3}의 알킬기이고,

n은 1 내지 500의 정수이고,

m은 1 내지 500의 정수이고,

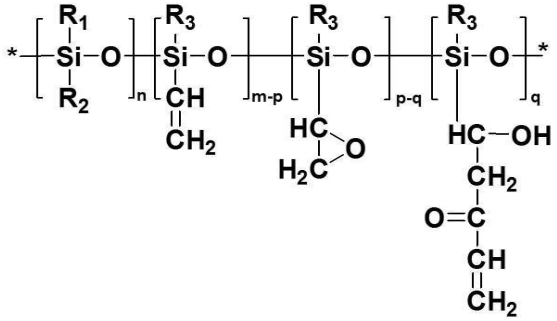
p는 1 내지 500의 정수이다).

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아크릴기를 포함하는 실리콘 검은 하기 화학식 3으로 표시되는 실리콘인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 광경화 조성물:

<화학식 3>



(상기 화학식 3에서,

R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 수소(H) 또는 C_{1-3}의 알킬기이고,

n은 1 내지 500의 정수이고,

m은 1 내지 500의 정수이고,

p는 1 내지 500의 정수이고,

q는 1 내지 500의 정수이다).

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 실리콘 검 및 실리카의 혼합 비율은 1:0.15 내지 1:0.25 중량비인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 광경화 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 광개시제는 DPPO(2-hydroxy-2-methylpropiophenone)인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 광경화 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 실리콘 검 및 광개시제의 혼합 비율은 1:0.02 내지 1:0.04 중량비인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 광경화 조성물.

청구항 8

비닐기를 포함하는 실리콘 검을 에폭시화(epoxidation)시키는 단계;

에폭시화된 실리콘 검을 아크릴레이트화(acrylation)시키는 단계; 및

아크릴레이트화된 실리콘 검, 실리카 및 광개시제를 혼합하는 단계;를 포함하는 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 에폭시화시키는 단계는,

비닐기를 포함하는 실리콘 검을 유기 용매와 혼합시킨 후, 3-클로로퍼벤조산(3-chloroperbenzoic acid)과 반응시켜 수행되는 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 아크릴레이트화시키는 단계는,

에폭시화된 실리콘 검을 유기 용매에 넣은 후, 아크릴산과 반응시켜 수행되는 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 3D 프린터용 광경화 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 현재 세계 산업기술의 핵심 트렌드라고 꼽는다면 3D 프린터를 빼놓을 수 없다. 이에 3D 프린터는 향후 부가가치가 높은 산업으로의 발전이 예상됨에 따라 각 국의 많은 업체들이 하드웨어(H/W)와 소프트웨어(S/W)를 자체개발하고자 부단한 노력을 하고 있다. 이러한 3D 프린터의 종류로서, FDM(Fused Deposition Medeling), SLA(Stereo Lithography Apparatus), SLS(Selective Laser Sintering), DLP(Digital Light Processing) 방식의 3D 프린터가 있다.

[0005] 실리콘 수지는 인조 고분자 중에 유연하고 생체적합성이 좋아 인조기관에 적용되고 있다. 또한, 좋은 영구 압축 줄음률, 내구성 우수, 내열 내한성 우수한 특징을 가지고 있다. 실리콘은 그 구조상 UV 경화시키는 것이 어려우며, 비닐기를 포함하는 실리콘 수지는 SiO_2로 이루어진 화학구조를 가지고 있어 경화에 주로 DCP(DiCuumyPeroxide)를 사용하여 열경화를 통해 수행되어지고 있다.

[0007] 그러나, 실리콘 수지를 광경화 가능하도록 변경할 수 있다면 3D 프린터에 적용가능할 것이다. 종래에는 실리콘 수지에 가교제 등을 더해 경화시키는 방법을 도입하는 경우가 있으나, 이는 불필요한 추가 첨가제를 적용하는 것으로 실제 산업에 적용하기 어려운 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2018-0109646

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 유연한 소재로서 모든 특성이 우수하고, 특히 생체 적합성을 지니고 있는 실리콘을 기반으로 하는 소재를 3D 프린터용 광경화 조성물로서 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0013] 비닐기를 포함하는 실리콘 검을 이용하여 에폭시화(epoxidation)시켜 에폭시기를 포함하는 실리콘 검을 형성하고, 에폭시기를 포함하는 실리콘 검을 아크릴레이트화(acrylation)시켜 형성된 아크릴레이트기를 포함하는 실리콘 검;

[0014] 실리카; 및

[0015] 광개시제;를 포함하는 3D 프린터용 광경화 조성물이 제공된다.

[0017] 또한, 본 발명의 다른 측면에서

[0018] 비닐기를 포함하는 실리콘 검을 에폭시화(epoxidation)시키는 단계;

[0019] 에폭시화된 실리콘 검을 아크릴레이트화(acrylation)시키는 단계; 및

[0020] 아크릴레이트화된 실리콘 검, 실리카 및 광개시제를 혼합하는 단계;를 포함하는 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 3D 프린터용 광경화 조성물은 광경화시 가교밀도가 우수한 효과가 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조방법은 광경화 가능한 실리콘 검을 간단히 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 비닐기를 포함하는 실리콘 검으로부터 에폭시화 및 아크릴레이트화를 순차적으로 수행하여 반응시키는 방법의 일례를 나타낸 모식도이고;

도 2는 실시예 1 내지 5의 조성물을 30초 동안 UV 조사하여 가교밀도를 나타낸 그래프이고;

도 3은 실시예 1, 실시예 7 및 실시예 8의 조성물을 30초 동안 UV 조사하여 가교밀도를 나타낸 그래프이고;

도 4는 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7의 조성물을 10초 내지 40초 동안 UV 조사하여 가교밀도 변화를 나타낸 그래프이고;

도 5는 실시예 1, 실시예 9 및 실시예 10의 조성물을 30초 동안 UV 조사하여 가교밀도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 일 측면에서

[0027] 비닐기를 포함하는 실리콘 겜을 이용하여 에폭시화(epoxidation)시켜 에폭시기를 포함하는 실리콘 겜을 형성하고, 에폭시기를 포함하는 실리콘 겜을 아크릴레이트화(acrylation)시켜 형성된 아크릴레이트기를 포함하는 실리콘 겜;

[0028] 실리카; 및

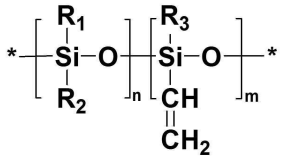
[0029] 광개시제;를 포함하는 3D 프린터용 광경화 조성물이 제공된다.

[0031] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 3D 프린터용 광경화 조성물에 대하여 상세히 설명한다.

[0033] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 3D 프린터용 광경화 조성물은 실리콘 겜을 포함하며, 상기 실리콘 겜은 비닐기를 포함하는 실리콘 겜으로부터 에폭시화 및 아크릴레이트화를 순차적으로 수행되어 아크릴레이트기를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이때, 도 1의 모식도를 통해 실리콘 겜으로부터 에폭시화 및 아크릴레이트화를 순차적으로 수행하여 반응시키는 방법을 나타내었으며, 구체적으로는, 비닐기를 포함하는 실리콘 겜을 이용하여 에폭시화(epoxidation)시켜 에폭시기를 포함하는 실리콘 겜을 형성하고, 에폭시기를 포함하는 실리콘 겜을 아크릴레이트화(acrylation)시켜 형성될 수 있다.

[0035] 이때, 상기 비닐기를 포함하는 실리콘 겜은 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘 화합물일 수 있다.

[0036] <화학식 1>

[0037] 

[0038] (상기 화학식 1에서,

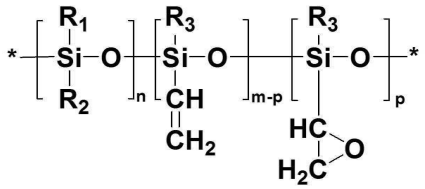
[0039] R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 수소(H) 또는 C_{1-3}의 알킬기이고,

[0040] n은 1 내지 500의 정수이고,

[0041] m은 1 내지 500의 정수이다.)

[0043] 또한, 상기 에폭시기를 포함하는 실리콘 겜은 하기 화학식 2로 표시되는 실리콘 화합물일 수 있다.

[0044] <화학식 2>

[0045] 

[0046] (상기 화학식 2에서,

[0047] R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 수소(H) 또는 C_{1-3}의 알킬기이고,

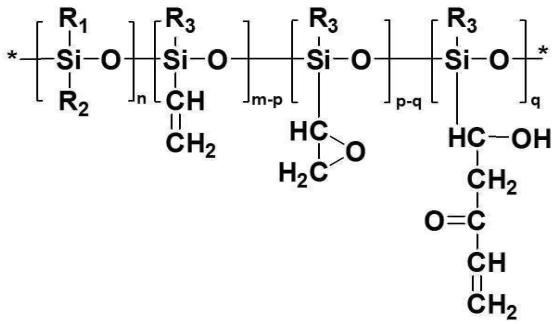
[0048] n은 1 내지 500의 정수이고,

[0049] m은 1 내지 500의 정수이고,

[0050] p는 1 내지 500의 정수이다).

[0052] 나아가, 상기 아크릴기를 포함하는 실리콘 검은 하기 화학식 3으로 표시되는 실리콘 화합물일 수 있다.

[0053] <화학식 3>

[0054] 

[0055] (상기 화학식 3에서,

[0056] R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 수소(H) 또는 C_{1-3}의 알킬기이고,

[0057] n은 1 내지 500의 정수이고,

[0058] m은 1 내지 500의 정수이고,

[0059] p는 1 내지 500의 정수이고,

[0060] q는 1 내지 500의 정수이다).

[0062] 또한, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 3D 프린터용 광경화 조성물은 아크릴레이트기를 포함하는 실리콘 검, 실리카 및 광개시제가 혼합된 것일 수 있다.

[0063] 상기 실리콘 검 및 실리카의 혼합 비율은 1:0.15 내지 1:0.25 중량비인 것이 바람직하고, 1:0.18 내지 1:0.22의 중량비인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 실리콘 검 및 실리카의 혼합 비율이 1:0.15 미만인 경우에는 광경화시 시료가 불안정하게 부서지는 문제가 있으며, 1:0.25를 초과하는 경우에는 조성물의 유동성이 부족하여 3D 프린터로 원하는 형태를 형성하기 어려운 문제가 있다.

[0064] 나아가, 상기 광개시제는 BP, TPO, DCP, BPO, DPPO 등을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 DPPO(2-hydroxy-2-methylpropiophenone)를 사용할 수 있다. 상기 광개시제로 DPPO를 적용하는 경우 월등히 우수한 가교밀도를 나타낼 수 있다.

[0065] 또한, 상기 실리콘 검 및 광개시제의 혼합 비율은 1:0.02 내지 1:0.04 중량비인 것이 바람직하고, 1:0.025 내지 1:0.035의 중량비인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 실리콘 검 및 광개시제의 혼합 비율이 1:0.02 미만인 경우에는 가교밀도가 낮은 문제가 있으며, 1:0.04를 초과하는 경우에는 충분한 가교밀도를 얻을 수 있는 함량을 초과하여 경제적이지 못한 문제가 있다.

[0067] 나아가, 본 발명의 다른 측면에서

[0068] 비닐기를 포함하는 실리콘 검을 에폭시화(epoxidation)시키는 단계;

[0069] 에폭시화된 실리콘 검을 아크릴레이트화(acrylation)시키는 단계; 및

[0070] 아크릴레이트화된 실리콘 검, 실리카 및 광개시제를 혼합하는 단계;를 포함하는 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조방법이 제공된다.

[0072] 이하, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0074] 먼저, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조방법은 비닐기를 포함하는 실리콘 검을 에폭시화(epoxidation)시키는 단계를 포함한다.

[0075] 본 발명에서는 실리콘 검을 사용하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하고자 하며, 이에 비닐기를 포함하는 실리콘 검을 사용하여 에폭시화시킨다.

[0077] 구체적으로, 상기 에폭시화시키는 단계는, 비닐기를 포함하는 실리콘 검을 유기 용매와 혼합시킨 후, 3-클로로퍼벤조산(3-chloroperbenzoic acid)과 반응시켜 수행될 수 있다.

[0078] 상기 유기 용매는 클로로폼일 수 있다.

[0079] 상기 혼합은 20℃ 내지 40℃의 온도 범위에서 30분 내지 120분 동안 수행될 수 있다.

[0080] 상기 반응은 72시간 내지 120시간 동안 수행될 수 있다.

[0081] 상기 에폭시화시키는 단계로부터 생성되는 에폭시화된 실리콘 검은 상기 화학식 2로 표시되는 실리콘 화합물일 수 있다.

[0083] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조방법은 에폭시화된 실리콘 검을 아크릴레이트화(acrylation)시키는 단계를 포함한다.

[0084] 상기 단계에서는 전단계에서 에폭시화시킨 실리콘 검을 아크릴레이트화시켜 실리콘 검에 아크릴레이트기를 도입하여 3D 프린터용 광경화 가능한 수지로서 사용될 수 있도록 한다.

[0086] 이때, 상기 아크릴레이트화시키는 단계는 에폭시화된 실리콘 검을 유기 용매에 넣은 후, 아크릴산과 반응시켜 수행될 수 있다.

[0087] 구체적으로, 상기 유기 용매는 톨루엔일 수 있다.

[0088] 상기 반응은 트리페닐포스핀(triphenylphosphine), 하이드로퀴논(hydroquinone) 및 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol)이 혼합된 용액에서 수행될 수 있다.

[0089] 또한, 상기 반응은 100℃ 내지 120℃의 온도 범위에서 30분 내지 120분 동안 수행될 수 있다.

[0091] 상기 아크릴레이트화시키는 단계로부터 생성되는 아크릴레이트화된 실리콘 검은 상기 화학식 3으로 표시되는 실리콘 화합물일 수 있다.

[0093] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조방법은 아크릴레이트화된 실리콘 검, 실리카 및 광개시제를 혼합하는 단계를 포함한다.

[0094] 상기 단계에서는 특정 첨가제를 혼합하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하는 단계이다.

[0096] 상기 실리카는 가교밀도를 향상시키기 위하여 투입되는 첨가제로, 상기 실리콘 검 및 실ㅣ카의 혼합 비율은 1:0.15 내지 1:0.25 중량비인 것이 바람직하고, 1:0.18 내지 1:0.22의 중량비인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 실리콘 검 및 실리카의 혼합 비율이 1:0.15 미만인 경우에는 광경화시 시료가 불안정하게 부서지는 문제가 있으며, 1:0.25를 초과하는 경우에는 조성물의 유동성이 부족하여 3D 프린터로 원하는 형태를 형성하기 어려운 문제가 있다.

[0097] 상기 광개시제는 BP, TPO, DCP, BPO, DPPO 등을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 DPPO(2-hydroxy-2-methylpropiophenone)를 사용할 수 있다. 상기 광개시제로 DPPO를 적용하는 경우 월등히 우수한 가교밀도를 나타낼 수 있다.

[0098] 또한, 상기 실리콘 검 및 광개시제의 혼합 비율은 1:0.02 내지 1:0.04 중량비인 것이 바람직하고, 1:0.025 내지 1:0.035의 중량비인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 실리콘 검 및 광개시제의 혼합 비율이 1:0.02 미만인 경우에는 가교밀도가 낮은 문제가 있으며, 1:0.04를 초과하는 경우에는 충분한 가교밀도를 얻을 수 있는 함량을 초과하여 경제적이지 못한 문제가 있다.

[0100] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 통해 더욱 상세히 설명한다.

[0101] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0103] **<실시예 1> 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조 1**

[0104] 단계 1: 삼각플라스크를 사용하여 비닐기를 포함하는 실리콘 검을 넣고 클로로폼을 넣은 후 상온에서 1시간 동안 혼합시킨 후, 3-클로로퍼벤조산(3-chloroperbenzoic acid)을 넣고 96시간 동안 반응시킨다. 이후 혼합용액을 꺼내어 에탄올로 응고시키고 응집물을 클로로폼으로 완전히 세척한 후, 70℃의 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 비닐기를 포함하는 실리콘 검을 에폭시화시켰다.

[0106] 단계 2: 에폭시화된 실리콘 검을 톨루엔으로 희석시켜 혼합된 용액을 110℃의 온도에서 교반하여 용해시킨다. 이 용액에 아크릴산과 트리페닐포스핀, 하이드로퀴논 및 폴리비닐알콜을 혼합시켜 1시간 동안 반응시킨다. 이후 증류수로 5번 가량 세척한 후 증발기(evapolator)에서 70℃의 온도에서 6시간 동안 증류시켜 에폭시화된 실리콘 검을 아크릴레이트화시켰다.

[0108] 단계 3: 아크릴레이트화된 실리콘 검, 실리카(실리콘 검 대비 20 중량%) 및 DPPO(2-hydroxy-2-methylpropiophenone)(실리콘 검 대비 3 중량%)를 혼합하고, 클로로폼을 실리콘 검의 10배로 희석하여 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 이 혼합물에서 용매는 오븐을 사용하여 제거하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0110] **<실시예 2> 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조 2**

[0111] 상기 실시예 1의 단계 3에서 광개시제로 DPPO가 아닌 BP(benzophenone)을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0112] BPO(benzoyl peroxide) DCP(dicumyl peroxide) TPO(2,4,6-trimethylbenzoyl diphenyl phosphinoxide)

[0114] **<실시예 3> 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조 3**

[0115] 상기 실시예 1의 단계 3에서 광개시제로 DPPO가 아닌 TPO(2,4,6-trimethylbenzoyl diphenyl phosphinoxide)를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0117] **<실시예 4> 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조 4**

[0118] 상기 실시예 1의 단계 3에서 광개시제로 DPPO가 아닌 DCP(dicumyl peroxide)를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0120] **<실시예 5> 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조 5**

[0121] 상기 실시예 1의 단계 3에서 광개시제로 DPPO가 아닌 BPO(benzoyl peroxide)를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0123] **<실시예 6> 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조 6**

[0124] 상기 실시예 1의 단계 3에서 DPPO를 실리콘 검 대비 0.5 중량% 혼합한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0126] **<실시예 7> 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조 7**

[0127] 상기 실시예 1의 단계 3에서 DPPO를 실리콘 검 대비 1.0 중량% 혼합한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0129] **<실시예 8> 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조 8**

[0130] 상기 실시예 1의 단계 3에서 DPPO를 실리콘 검 대비 5.0 중량% 혼합한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0132] **<실시예 9> 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조 9**

[0133] 상기 실시예 1의 단계 3에서 실리카를 실리콘 검 대비 10 중량% 혼합한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0135] **<실시예 10> 3D 프린터용 광경화 조성물의 제조 10**

[0136] 상기 실시예 1의 단계 3에서 실리카를 실리콘 검 대비 30 중량% 혼합한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0138] <비교예 1>

[0139] 상기 실시예 1의 단계 3에서 실리카를 혼합하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 3D 프린터용 광경화 조성물을 제조하였다.

[0141] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1의 조성물의 성분 및 함량을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0143]

	실리카 함량 (실리콘 검 대비 함량, 중량%)	광개시제	
		종류	실리콘 검 대비 함량, 중량%
실시예 1	20	DPPO	3
실시예 2	20	BP	3
실시예 3	20	TPO	3
실시예 4	20	DCP	3
실시예 5	20	BPO	3
실시예 6	20	DPPO	0.5
실시예 7	20	DPPO	1

실시예 8	20	DPPO	5
실시예 9	10	DPPO	3
실시예 10	30	DPPO	3
비교예 1	0	DPPO	3

[0145] **<실험예 1> 조성물의 광개시제 종류 및 함량에 따른 가교밀도 분석**

[0146] 본 발명에 따른 3D 프린터용 광경화 조성물의 광개시제에 따른 가교밀도를 비교 분석하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 8의 3D 프린터용 광경화 조성물을 사용하여 UV 조사하였으며, 이에 따른 가교밀도를 분석하였다.

[0148] 먼저, 광개시제에 따른 가교밀도를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 5의 조성물을 30초 동안 UV 조사하였으며, 이에 따른 가교밀도를 도 2에 나타내었다.

[0149] 도 2에 나타낸 바와 같이, DPPO를 광개시제로 적용함에 따라 가교밀도가 월등히 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0151] 또한, 실시예 1, 실시예 7 및 실시예 8의 조성물을 30초 동안 UV 조사하였으며, 이에 따른 가교밀도를 도 3에 나타내었고, 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7의 조성물을 10초 내지 40초 동안 UV 조사하였으며, 이에 따른 가교밀도 변화를 도 4에 나타내었다.

[0152] 도 3 및 도 4에 나타낸 바와 같이, DPPO의 함량이 3 중량%인 경우 가장 우수한 가교밀도를 나타내었으며, UV 조사하여 가교시키는 시간은 30초 이상인 것이 바람직함을 확인할 수 있었다.

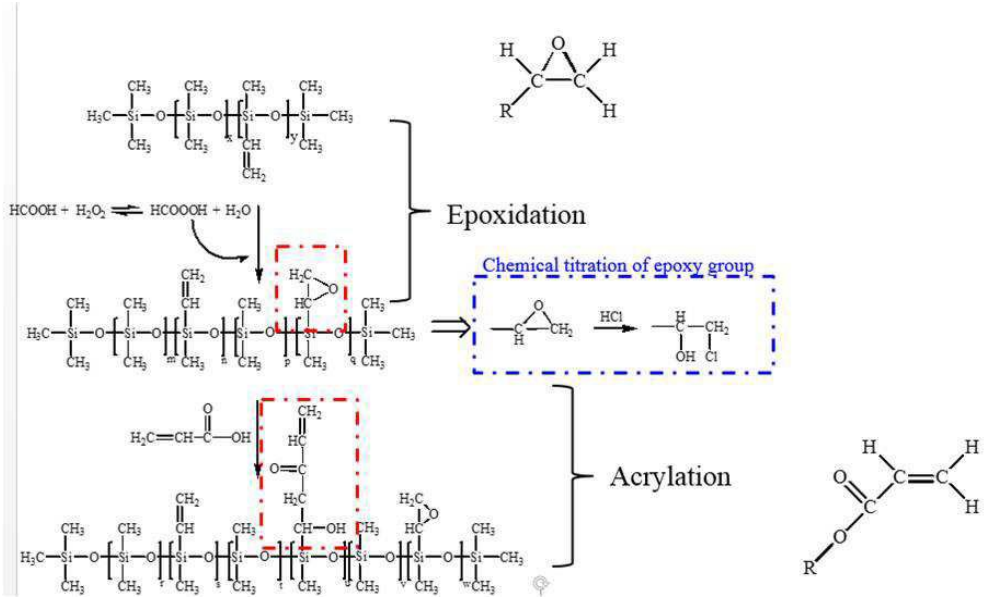
[0154] **<실험예 2> 조성물의 실리카 함량에 따른 가교밀도 비교 분석**

[0155] 본 발명에 따른 3D 프린터용 광경화 조성물의 실리카 함량에 따른 가교밀도를 비교 분석하기 위하여, 상기 실시예 1, 실시예 9 및 실시예 10의 3D 프린터용 광경화 조성물을 사용하여 UV 조사하였으며, 이에 따른 가교밀도를 분석하였고 그 결과를 도 5에 나타내었다.

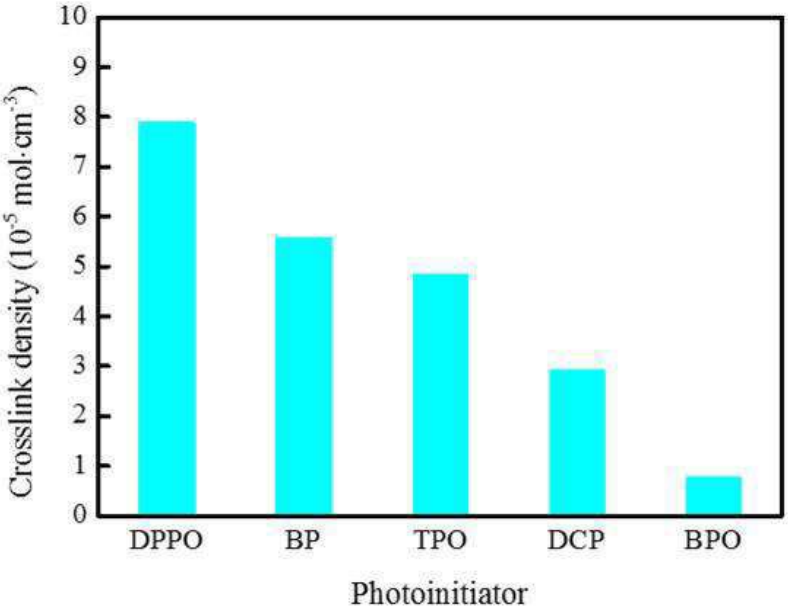
[0157] 도 5에 나타낸 바와 같이, 실리카를 실리콘 검 대비 20 중량% 포함하는 실시예 1의 경우, 실리카를 실리콘 검 대비 10 중량% 포함하는 실시예 9 보다 가교밀도가 약 2배 가까이 증가함을 확인할 수 있었다. 한편, 실리카를 실리콘 검 대비 30 중량% 포함하는 실시예 10의 경우 광경화 반응이 급속히 일어나 3D 프린터용 광경화 조성물로 적용하기 어려운 것을 확인할 수 있었다.

도면

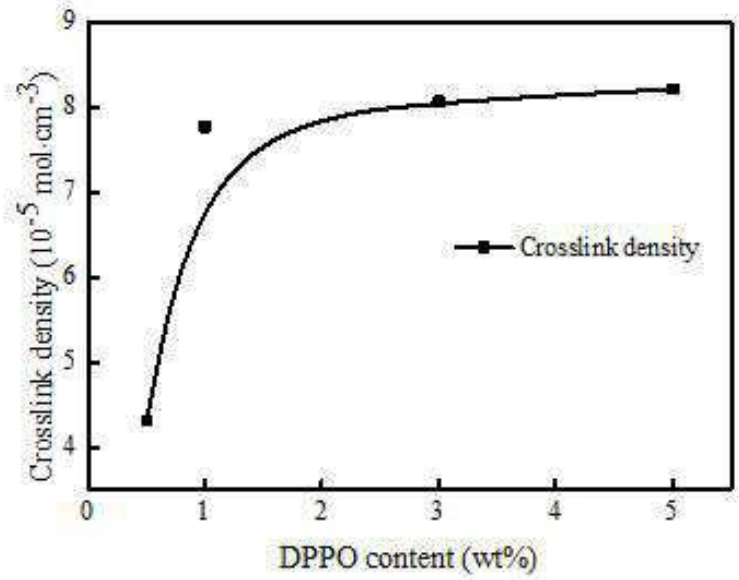
도면1


Epoxidation
Chemical titration of epoxy group
HCl
Acrylation

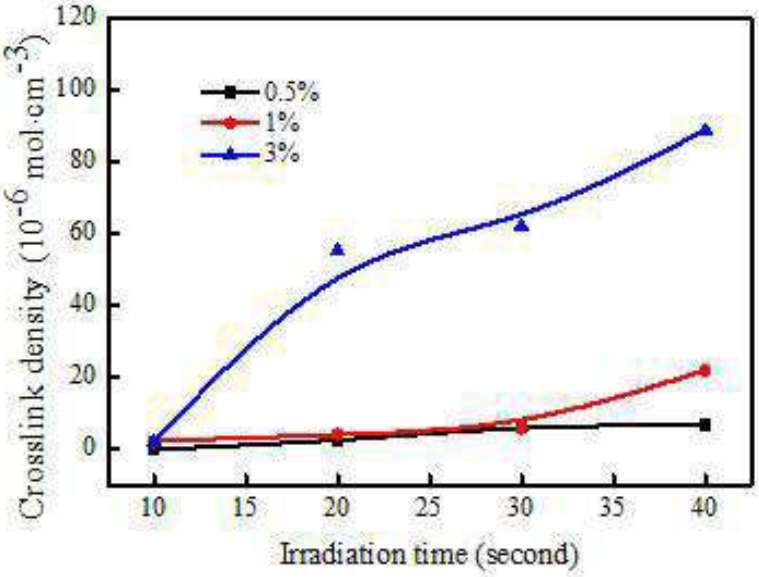
도면2


Crosslink density (10^{-5} mol·cm^{-3})
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
DPPO
BP
TPO
DCP
BPO
Photoinitiator

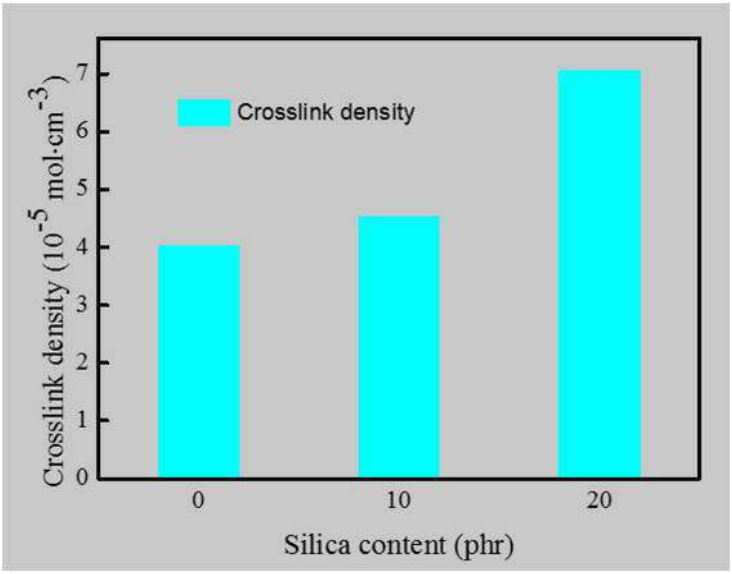
도면3


Crosslink density (10^{-5} mol·cm^{-3})
DPPO content (wt%)
Crosslink density
0
1
2
3
4
5
4
5
6
7
8
9

도면4


Crosslink density (10^{-6} mol·cm^{-3})
Irradiation time (second)
0.5%
1%
3%
0
20
40
60
80
100
120
10
15
20
25
30
35
40

도면5


Crosslink density
Crosslink density (10^{-5} mol·cm^{-3})
0
1
2
3
4
5
6
7
0
10
20
Silica content (phr)