



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월01일

(11) 등록번호 10-2039827

(24) 등록일자 2019년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 67/02 (2006.01) *B33Y 70/00* (2015.01)

C08L 83/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 67/02 (2013.01)

B33Y 70/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0061705

(22) 출원일자 2018년05월30일

심사청구일자 2018년05월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010058984 A*

KR1020180003881 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(주)퓨레코

경기도 파주시 교하로 1204 (다율동, (주)퓨레코)

(72) 발명자

육지호

서울특별시 강서구 등촌로 163 (등촌동, 등촌I-PARK아파트) 120-1203 (등촌동 등촌아이파크)

최호원

서울특별시 양천구 신목로 5 (신정동, 목동삼성아파트) 106동 1911호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 폴리에스테르계 수지 및 실록산 고분자를 포함하는 3D 프린팅용 조성물

(57) 요약

폴리에스테르계 수지 및 실록산 고분자를 포함하는 3D 프린팅용 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 폴리에스테르계 수지 및 실록산 고분자를 포함하는 3D 프린팅용 조성물은, 실록산 고분자의 함량이 특정 중량부로 특정됨에 따라, 우수한 광택도를 나타내는 성형체의 제조가 가능한 현저한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

C08L 83/04 (2013.01)

(72) 발명자

조명준

인천광역시 남구 독배로404번길 45 (용현동, 국일 아파트) 가동 302호

조상일

경기도 파주시 금바위로 47 809동 2004호

이윤정

경기도 파주시 와동동 금바위로 47 가람마을 8 단지804동 1504호

이상일

경기도 파주시 금바위로 47 동문굿모닝힐 804-1504

정영미

경기도 파주시 와동동 금바위로 47 가람마을 8단지 2004호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425109532

부처명 중소벤처기업부

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 창업성장기술개발

연구과제명 3D 프린팅성이 우수한 슈퍼엔지니어링 플라스틱급 친환경 폴리에스테르 필라멘트의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)퓨레코

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로,

초고분자량(ultra-high molecular weight, UHMW) 실록산 고분자(siloxane polymer) 0.7 내지 1.3 중량부를 포함하는,

3D 프린팅용 조성물에 있어서,

상기 초고분자량 실록산 고분자는 중합도가 1000 초과 내지 14,000 이하의 범위이고, 분자량이 500,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol의 범위인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리에스테르계 수지는,

폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리트리메틸렌테레프탈산(PTT), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트글리콜(PETG) 및 폴리시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트(PCT)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는,

3D 프린팅용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 3D 프린팅용 조성물은,

폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로,

초고분자량 실록산 고분자를 0.8 내지 1.2 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는,

3D 프린팅용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3D 프린팅용 조성물은,

폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로,

초고분자량 실록산 고분자를 0.9 내지 1.1 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는,

3D 프린팅용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 3D 프린팅용 조성물은,

폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로,
초고분자량 실록산 고분자를 1 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는,
3D 프린팅용 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 폴리에스테르계 수지 및 실록산 고분자를 포함하는 3D 프린팅용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 3차원(3-Dimension, 3D) 프린터는 분말형을 비롯한 특수한 소재의 잉크를 순차적으로 분사하여 미세한 두께로 층층이 쌓아 올리면서 입체적인 형상물을 제작하는 장비이다. 3D 프린팅은 다양한 분야에서 사용이 확산되어 가고 있다. 특히 신체의 일부를 대체할 수 있는 의료용 인체모형이 크게 주목 받고 있으며, 다수의 부품으로 구성된 자동차용 분야 외에도 완구, 주방용품 같은 가정용 물품까지 다양한 모형을 만들기 위한 용도로 사용되고 있다.

[0005] 현재 3D 프린팅에 가장 많이 쓰이는 소재는 빛을 받으면 굳는 광경화성 고분자 물질인 포토폴리머(photopolymer)이다. 이는 전체 시장의 56%를 차지할 정도로 널리 이용되고 있으며 경화 속도가 매우 빠르고 단단한 제품을 성형할 수 있는 것이 장점이나 재사용이 어렵고 가격이 비싼 것이 단점이다.

[0007] 다음으로 인기 있는 소재는 녹고 굳는 것이 자유로운 고체 형태의 열가소성 플라스틱으로 시장의 40%를 점유하며 추후 급속 분말도 점차 성장세를 높여갈 것으로 예상된다. 이중 열가소성 플라스틱 소재의 형태는 필라멘트(filament), 입자 또는 분말가루 형태를 가질 수 있다. 필라멘트 형(filament type)의 3D 프린팅은 속도 면에서 타 유형보다 빨라서 생산성이 높아 확산 속도가 빠르다.

[0009] 3D 프린팅에 사용되는 필라멘트 소재로는 ABS(Acrylonitile Poly-Butadiene Styrene), PLA(Poly-Lactic Acid), PET(Poly Ethylene Terephthalate), HIPS(High Impact Polystyrene), PVA(Poly-Vinyl Alcohol), HDPE(High Density Polyethylene), PC(Polycarbonate), WOOD, NYLON 등이 쓰인다(한국 특허문헌 10-2016-0075786).

[0011] 본 발명자는 필라멘트 형(filament type)의 3D 프린팅 시 우수한 광택도를 확보할 수 있는 3D 프린팅용 조성물을 개발하고자 연구한 결과,

[0012] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 폴리에스테르계 수지 및 실록산 고분자를 포함하는 3D 프린팅용 조성물이, 실록산 고분자의 함량이 특정 중량부로 특정됨에 따라, 우수한 광택도를 나타내는 성형체의 제조가 가능한 현저한 효과를 나타냄을 실험적으로 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 한국 특허문헌 10-2016-0075786

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 광택도가 우수하고, 마찰계수가 낮고, 탄성률이 우수하며, 인장강도와 절단신도가 3D 프린팅에 적합한 성형체의 제조가 가능한 3D 프린팅용 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자(siloxane polymer) 0.7 내지 1.3 중량부를 포함하는 3D 프린팅용 조성물을 제공한다.

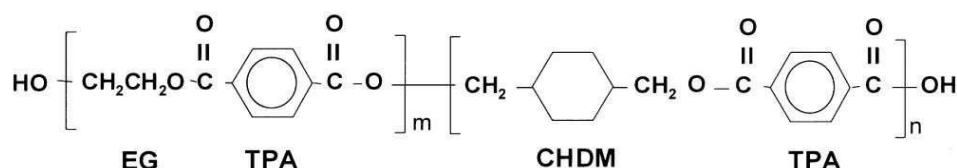
- [0018] 본 발명의 다른 일 측면에서, 상기 3D 프린팅용 조성물은, 폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자를 0.8 내지 1.2 중량부 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 일 측면에서, 상기 3D 프린팅용 조성물은, 폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자를 0.9 내지 1.1 중량부 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 일 측면에서, 상기 3D 프린팅용 조성물은, 폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자를 1 중량부 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 폴리에스테르계 수지 및 실록산 고분자를 포함하는 3D 프린팅용 조성물은, 실록산 고분자의 함량이 특정 중량부로 특정됨에 따라, 우수한 광택도를 나타내는 성형체의 제조가 가능한 현저한 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0026] 본 발명의 일 측면은 폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자(siloxane polymer) 0.7 내지 1.3 중량부를 포함하는 3D 프린팅용 조성물을 제공한다. 보다 구체적으로, 상기 3D 프린팅용 조성물은 3D 프린터용 필라멘트 조성물일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다른 일 측면에서, 상기 3D 프린팅용 조성물은, 폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자를 0.8 내지 1.2 중량부 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 일 측면에서, 상기 3D 프린팅용 조성물은, 폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자를 0.9 내지 1.1 중량부 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 다른 일 측면에서, 상기 3D 프린팅용 조성물은, 폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자를 1 중량부 포함할 수 있다.
- [0031] 이때, 상기 폴리에스테르계 수지는 폴리에스테르계 수지라 공지된 것이면 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 폴리에스테르계 수지의 몇 가지 구체적인 예시로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리트리메틸렌테레프탈산(PTT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트글리콜(PETG), 폴리시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트(PCT) 등이 있으며, 이들을 단독으로 사용하거나 조합하여 사용할 수 있다.
- [0033] 상기 폴리에스테르계 수지 중 하나의 종류인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜(Polyethylene terephthalate glycol; PETG) 수지는 바이오 기반 열가소성 고분자로서 시중에 판매되는 제품을 구매하여 사용할 수도 있고, 직접 합성하여 사용할 수도 있다.
- [0035] 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 수지는 테레프탈산(terephthalic acid; TPA)과 에틸렌글리콜(ethylene glycol; EG)의 반응에 의해 형성되는 비결정성 공중합체(amorphous copolymer)이며,
- [0036] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜(PETG)은 에틸렌글리콜(ethylene glycol; EG)의 일부가 시클로헥산디메탄올(cyclohexanedimethanol; CHDM)로 치환된 것이다. 하기의 화학식 1은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜(PETG)의 구조를 나타낸다.
- [0037] [화학식 1]



- [0038]
- [0040] 상기 시클로헥산디메탄올(CHDM)(1,4 cyclohexanedimethanol)은 결정화를 방지하며, 우수한 인성(toughness), 투명도 및 내화화성을 갖게 하고 가공성을 개선한다. 시클로헥산디메탄올(CHDM)은 일반적으로 수소화(hydrogenation)에 의해 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate; DMT)를 유도한다. 폴리에틸렌 테레프

탈레이트 글리콜(PETG) 수지는 구형의 그레놀(spherical granule)이 원통형의 그레놀(cylindrical granule)에 비하여 체적 밀도(bulk density)가 높고 압출기 주입 특성(extruder feeding property)이 우수하다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜(PETG) 수지는 0.75dl/g 정도의 고유 점도를 가지며, 150% 이상의 우수한 신장력과 우수한 난연 특성을 가진다.

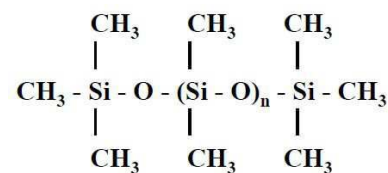
[0042] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 3D 프린팅용 조성물 내 포함되는 일 구성인 실록산 고분자(siloxane polymer)는 시중에 판매되는 제품을 구매하여 사용할 수도 있고, 직접 합성하여 사용할 수도 있다.

[0043] 하나의 예로, 상기 실록산 고분자는 초고분자량(ultra-high molecular weight, UHMW) 실록산 고분자일 수 있다. UHMW 폴리실록산의 중합도는 1000 초과 내지 약 14000 이하의 범위일 수 있다. 전형적인 UHMW 폴리실록산의 동적 점도는 DIN EN ISO 3219: 1994 및 DIN 53019에 따라 에어-서스펜디드 회전형 레오미터(air-suspended rotational rheometer)를 이용하여 측정 시, 10 kPa.s 내지 50 kPa.s, 바람직하게는 15 kPa.s 내지 30 kPa.s 범위이다. 상기 실록산 고분자는 Si에 H가 결합된 것일 수 있고, 메틸(CH₃)이 결합된 것일 수 있고, H와 CH₃가 함께 결합된 것일 수 있다.

[0045] 본 발명에서 사용한 UHMW 실록산 고분자의 Mw는, 해당 기술분야에 공지된 UHMW 실록산 고분자의 Mw 범위에 해당하는 것이라면 제한 없이 사용 가능하다. 몇 가지 구체예로 Mw 범위를 특정한다면 500,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol 일 수 있고, 600,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol 일 수 있고, 700,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol 일 수 있고, 800,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol 일 수 있고, 900,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol 일 수 있고, 500,000 g/mol 내지 1,400,000 g/mol 일 수 있고, 500,000 g/mol 내지 1,300,000 g/mol 일 수 있고, 500,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol 일 수 있고, 500,000 g/mol 내지 1,100,000 g/mol 일 수 있고, 600,000 g/mol 내지 1,400,000 g/mol 일 수 있고, 700,000 g/mol 내지 1,300,000 g/mol 일 수 있고, 800,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol 일 수 있고, 900,000 g/mol 내지 1,100,000 g/mol 일 수 있고, 1,000,000 g/mol 일 수 있다.

[0047] 실록산 고분자의 일 구체예로는 하기 화학식 2로 표시되는 폴리디메틸실록산 (Polydimethylsiloxane, PDMS)이 있다.

[0048] [화학식 2]



[0049]

[0051] 상기 3D 프린팅용 조성물은, 폴리에스테르계 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자를 1 중량부 포함하는 것이 가장 바람직하며, 이는 후술하는 실험예에 뒷받침된다.

[0052] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜(Polyethylene terephthalate glycol, PETG) 고분자 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자(siloxane polymer)가 1 중량부 포함된 실시예 3으로 제조된 필름은 다른 실시예에 비해 상대적으로 현저히 우수한 광택도를 나타냄 확인하였고, 나아가, 실시예 3으로 제조된 필름은 마찰계수가 낮고, 탄성률이 우수하며, 인장강도와 절단신도가 3D 프린팅에 적합함을 확인하였다. (실험예 1의 표 2 참조)

[0054] 이에, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜 수지 및 실록산 고분자를 포함하는 3D 프린팅용 조성물은, 실록산 고분자의 함량이 특정 중량부로 특정됨에 따라, 우수한 광택도를 나타내는 성형체의 제조가 가능한 현저한 효과가 있다.

[0056] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명한다.

[0057] 단, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] <실시예 1~7> 3D 프린팅용 조성물의 제조

[0060] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜(Polyethylene terephthalate glycol, PETG) 고분자 수지 및 실록산 고분자(siloxane polymer)를 포함하는 3D 프린팅용 조성물을 아래와 같이 제조하였다.

[0062] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜 수지는 SK Chem. Skygreen[®] KN100 제품을 구매하여 준비하였다. (Tg: 80℃, Tm: 225℃)

[0063] 실록산 고분자(siloxane polymer)는 Dow Corning[®] MB50-012 제품을 구매하여 준비하였다. Dow Corning[®] MB50-012 제품은 실록산 고분자를 50 중량% 만큼 포함하고 있는 펠릿화 제제(pelletized formulation)이다. 상기 Dow Corning[®] MB50-012 제품에 함유되어 있는 실록산 고분자는 Mw = ~1,000,000 g/mol 정도의 UHMW 실록산 고분자이다.

[0065] 상기 SK Chem. Skygreen[®] KN100 제품과, Dow Corning[®] MB50-012 제품을 하기 표 1의 중량비로 혼합함으로써, 실시예 1 내지 7에 따른 3D 프린팅용 조성물을 제조하였다.

표 1

실시예	KN100 PETG 고분자 수지	MB50-012	MB50-012에 포함된 실록산 고분자
1	100	0	0
2	100	1	0.5
3	100	2	1
4	100	3	1.5
5	100	4	2
6	100	5	2.5
7	100	10	5

[0068] <실험예 1> 3D 프린팅용 조성물로 제조되는 필름의 물 접촉각, 광택도, 마찰계수, 탄성률, 인장강도, 절단신도 평가

[0069] 실시예 1 내지 7에서 제조한 3D 프린팅용 조성물로 제조되는 필름의 물 접촉각, 광택도, 마찰계수, 탄성률, 인장강도, 절단신도를 각각 평가하기 위하여 아래와 같은 실험을 수행하였다.

[0071] 필름 제조

[0072] FRED.S.CANVER 사의 핫 프레스(Hot press)를 이용하여 필름을 제조하였다. 보다 구체적으로, 250mm×250mm 금속판 사이에 9.3g의 컴파운딩 된 시료, 즉 3D 프린팅용 조성물을 올려준 후, 290℃로 미리 셋팅된 핫 프레스 위에 놓았다. 10분 동안 예열을 하여 시료를 녹인 후, 3MPa의 압력으로 누른 다음, 2분 후에 압력을 풀어 금속판을 꺼냈다. 꺼낸 금속판은 상온(약 22℃)에서 서서히 식혀주었다.

[0074] 물 접촉각 평가

[0075] 100mm×100mm 크기의 필름 형태의 시편 위에 물방울을 위치시켜 물 접촉각을 평가하였다.

[0077] 광택도 평가

[0078] 광택도는 ASTM D 2457 시험법으로 측정하였다. 보다 구체적으로, 100mm×100mm 크기의 필름 형태의 시편을 대상으로, Digital Variable Gross Meter (Suga Test Instruments, UGV-6P) 장비를 이용하여 광택도를 측정하였다. 결과값은 반사광을 입사광과 동일한 각도로 수광 할 때 빛의 강도를 측정하여, 굴절률 1.567의 유리 표면 광택을 100으로 한 비율을 나타낸다. 수광각은 일반적으로 많이 쓰이는 60°로 하였다. 3회 측정 평균치를 계산하였다.

[0080] 마찰계수, 탄성률, 인장강도, 절단신도 평가

[0081] 마찰계수는 ASTM D1894 시험법으로 측정하였다. 유리기관(피마찰재) 위에 63mm×63mm 크기, 2mm 이내 두께 필름 형태의 시편을 놓고, 하중 200g의 추를 시편 위에 올려놓은 상태에서 인장시험기를 이용하여 시험하였다. 인장시험기의 로드셀은 5N, 시험속도는 150mm/min 이다. 정지마찰계수는 동마찰계수 이전 구간에서의 최대값, 운동마찰계수는 평균구간 20~80mm에서의 마찰계수 평균을 말한다. 시험은 25℃, 50% R.H. 에서 진행하였다. 5회 측정 평균치를 계산하였다.

[0083] 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예	물 접촉각 (도)	광택도 (GU)	정지 마찰계수	동 마찰계수	탄성률 (GPa)	인장강도 (MPa)	절단신도 (%)
1	88.0	12.6	0.29	0.20	1.67	43.1	3.7
2	90.5	16.3	0.28	0.21	1.69	43.9	3.8
3	97.6	22.5	0.22	0.16	1.69	40.8	3.4
4	107.9	12.4	0.22	0.16	1.65	41.1	3.6
5	111.5	13.7	0.21	0.17	1.62	42.5	4.0
6	110.2	13.3	0.24	0.18	1.62	38.6	3.4
7	101.8	17.1	0.22	0.16	1.57	35.7	3.4

상기 표 2에 나타난 바와 같이,

폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜(Polyethylene terephthalate glycol, PETG) 고분자 수지 100 중량부 기준으로, 실록산 고분자(siloxane polymer)가 1 중량부 포함된 실시예 3으로 제조된 필름은 다른 실시예에 비해 상대적으로 현저히 우수한 광택도를 나타냄을 알 수 있다.

또한, 실시예 3으로 제조된 필름은 마찰계수가 낮고, 탄성률이 우수하며, 인장강도와 절단신도가 3D 프린팅에 적합함을 알 수 있다.