



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월28일
(11) 등록번호 10-1813402
(24) 등록일자 2017년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 67/04 (2006.01) B29C 67/00 (2017.01)
B33Y 70/00 (2015.01) C08F 210/02 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
B29K 103/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 67/04 (2013.01)
B29C 64/106 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2016-0124653

(22) 출원일자 2016년09월28일

심사청구일자 2016년09월28일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160029309 A*
KR1020160029310 A*
KR1020120085477 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

롯데케미칼 주식회사

서울특별시 송파구 올림픽로 300 (신천동)

(72) 발명자

이수현

대전광역시 유성구 가정로 65 대림두레아파트 10
9동 303호

이열

대전광역시 서구 문정로 90번길 60, 102동 1202호
(탄방동, 한우리아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박상훈

전체 청구항 수 : 총 3 항

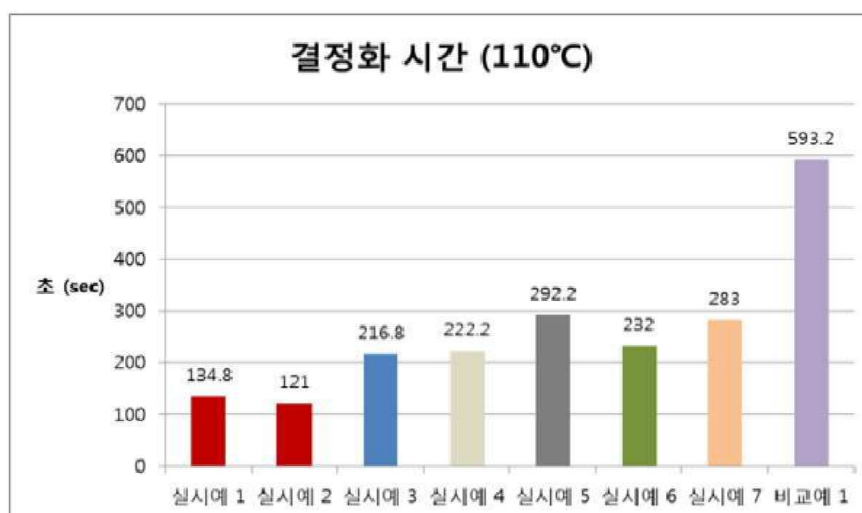
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 내열성과 기계적 물성이 우수한 3 차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물

(57) 요약

특정 조성의 친환경 조색제로 황토, 비결정성 수지 및 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지의 첨가를 통해 수지의 기계적 강도 및 결정화 속도를 증가시키는 한편, 부가적으로 조색효과를 기대할 수 있어, 3차원 프린터 출력속도 향상에 기여하는 내열성과 기계적 물성이 우수한 3 차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물이 개시된다. 본 발명은 (A) 폴리유산 수지 90.0~99.9 중량%; (B) 황토 0.1~10.0 중량%; (C) 비결정성 수지 0.1~10.0중량%; 및 (D) 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지 0.1~5.0 중량%를 포함하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B33Y 70/00 (2013.01)
C08F 210/02 (2013.01)
C08G 63/08 (2013.01)
C08K 3/346 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 23/0853 (2013.01)
C08L 23/0869 (2013.01)
B29K 2103/04 (2013.01)
C08F 2500/12 (2013.01)

고명주

서울특별시 영등포구 당산로 68 진로아파트 102동
 2002호

(72) 발명자

김현아

대전광역시 유성구 대덕대로590번길 12-13, 가온레
 지던스 604호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10050488
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	바이오화학산업화촉진기술개발사업
연구과제명	일 1톤 이상 PLA 중합 및 가공응용제품 생산 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	롯데케미칼 주식회사
연구기간	2014.10.01 ~ 2019.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 폴리유산 수지 90.0~99.9중량%; 및

(B) 황토 0.1~3중량%;

를 포함하는 3 차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물로서,

상기 조성물은 시차주사 열량측정법(110℃)을 사용한 결정화 시간 평가 시, 300초 이하이며,

상기 조성물을 이용하여 제조된 필라멘트를 하기 조건으로 출력 시 수지의 표면 이행 현상이 발생하는 양는 3 차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물.

[출력 조건]

상기 필라멘트를 이용하여 노즐 온도 200℃, 출력 속도 110mm/s 및 한 층 출력 시간 10초로 설정된 3차원 프린터로 35g의 출력물을 출력함.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리유산 수지는 폴리-L-유산(PLLA), 폴리-D-유산(PDLA), 스테레오 콤플렉스 폴리유산(Stereo complex PLA) 및 스테레오 블록 폴리유산(Stereo block PLA)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3 차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 황토는 수산화철, 갈철광, 무수산화철 또는 침철석으로부터 유래한 노란황토, 붉은황토 또는 갈색황토인 것을 특징으로 하는 3 차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내열성과 기계적 물성이 우수한 3 차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 특정 조성의 친환경 조핵제로 황토, 비결정성 수지 및 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지의 첨가를 통해 수지의 기계적 강도 및 결정화 속도를 증가시키는 한편, 부가적으로 조색효과를 기대할 수 있어, 3차원 프린터 출력속도 향상에 기여하는 내열성과 기계적 물성이 우수한 3 차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 3차원(3-Dimension, 3차원) 프린터는 특수한 소재의 잉크를 순차적으로 분사하여 미세한 두께로 층층이 쌓아 올리면서 입체적인 형상물을 제작하는 장비이다. 3차원 프린팅은 다양한 분야에서 사용이 확산되어 가고 있다. 다수의 부품으로 구성된 자동차 분야 외에도 의료용 인체모형이나 칫솔이나 면도기와 같은 가정용 제품 등의 다양한 모형을 만들기 위한 용도로 많은 제조 업체에서 사용하고 있다.

[0003] 현재 3차원 프린팅에 가장 많이 쓰이는 소재는 빛을 받으면 굳는 광경화성 고분자 물질 '포토폴리머(photopolymer)'이다. 이는 전체 시장의 56%를 차지한다. 그 다음으로 인기 있는 소재는 녹고 굳는 것이 자유로운 고체 형태의 열가소성 플라스틱으로 시장의 40%를 점유하며 추후 금속 분말도 점차 성장세를 높여갈 것으로 예상된다. 이중 열가소성 플라스틱 소재의 형태는 필라멘트(filament), 입자 또는 분말가루 형태를 가질 수 있다. 필라멘트형(filament type)의 3차원 프린팅은 속도면에서 타 유형보다 빨라서 생산성이 높아 확산 속도가 빠르다.

[0004] 한편, 최근 지구 온난화로 인한 온실가스 감축 노력이 광범위하게 진행되고 있으며, 그 노력 중의 하나로 자연에서 분해되는 생분해성 폴리머 소재의 개발이 주목받고 있다. 기존 폴리머는 대부분 석유자원을 기초 원료로 사용하고 있으나, 이는 향후 고갈될 가능성이 있으며, 석유자원을 대량 소비함으로써 발생하는 이산화탄소가 지구 온난화의 주된 원인으로 인식되고 있다. 따라서, 이산화탄소를 대기중으로부터 이용하여 성장하는 식물자원을 원료로 하는 생분해성 폴리머의 개발 및 산업적 적용에 이목이 집중되고 있다. 특히, 3차원 프린터 필라멘트 소재로써 폴리유산(polylactic acid, PLA) 등의 생분해성 폴리머 소재 적용도 활발해지고 있다.

[0005] 하지만 폴리유산은 결정화속도가 느린 특징을 가지고 있어 3차원 프린팅 속도가 느린 한계점을 가지고 있다. 현재 상용화된 폴리유산 필라멘트는 출력물 약 35g, 크기 70 x 61 x 64 mm 기준 약 10시간 정도 소요되어 출력하는데 큰 불편함을 가지고 있다.

[0006] 관련된 선행문헌을 살펴보면, 공개특허공보 제2012-0108798호는 금형 캐비티 표면을 100~110℃로 가열 후 냉각을 통하여 결정화 속도가 개선되는 L형 및 D형 폴리유산 스테레오 복합체로서, 스테레오 복합체 결정 보존을 위해 용융온도를 190~195℃로 하는 기술을 개시하고 있으나, 용도가 자동차 소재에 국한되어 있고 3차원 프린터용 filament의 적용에는 언급하지 않고 있으며, D형 폴리유산을 사용함으로써 원가 부담이 문제가 된다.

[0007] 또한, 공개특허공보 제2012-0129500호는 폴리유산에 유기화 표면 처리된 천매암 분말 및 탄소나노튜브를 적용하여 기계적 물성 및 결정화 속도가 향상된 폴리유산 조성물을 개시하면서, 결정화 속도의 향상을 위한 조핵제로

서 천매암 분말 및 탄소나노튜브에 관해 언급하고 있으나, 탄소나노튜브를 사용함으로써 다양한 색이 필요한 3차원 프린터용 소재로는 적합하지 않다.

- [0008] 또한, 한국공개특허 제2012-0022420호는 L형 폴리유산, D형 폴리유산 및 폴리에스터를 혼합한 내열 폴리유산 섬유의 제조방법에 관한 것으로, 고온 열처리를 통한 내열성 폴리유산 스테레오 콤플렉스의 섬유로의 적용방법을 개시하고 있으나, 용도가 연신 fiber에 국한되어 있고 3차원 프린터용 filament의 적용에는 언급하지 않고 있으며, D형 폴리유산을 사용함으로써 원가 부담이 문제가 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 따라서, 본 발명은 상기 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 특정 조성의 친환경 조색제로 황토, 비결정성 수지 및 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지의 첨가를 통해 수지의 기계적 강도 및 결정화 속도를 증가시키고 부가적으로 조색 효과를 기대할 수 있으며, 3차원 프린터 출력속도 향상 증가에 기여하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, (A) 폴리유산 수지 90.0~99.9 중량%; (B) 황토 0.1~10.0 중량%; (C) 비결정성 수지 0.1~10.0중량%; 및 (D) 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지 0.1~5.0 중량%를 포함하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0011] 또한 상기 폴리유산 수지는 폴리-L-유산(PLLA), 폴리-D-유산(PDLA), 스테레오 콤플렉스 폴리유산(Stereo complex PLA) 및 스테레오 블록 폴리유산(Stereo block PLA)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0012] 또한 상기 황토는 수산화철, 갈철광, 무수산화철 또는 침철석 등으로부터 유래한 노란황토, 붉은황토 또는 갈색 황토인 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0013] 또한 상기 비결정성 수지는 폴리카보네이트(polycarbonate), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(acrylonitrile butadiene styrene) 공중합체, 폴리스티렌(polystyrene), 스티렌 아크릴로니트릴(styrene acrylonitrile) 공중합체, 아크릴로니트릴 스티렌 아크릴레이트(acrylonitrile styrene acrylate) 공중합체, 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리설폰(polysulfone) 및 폴리에테르설폰(polyethersulfone)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0014] 또한 상기 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지는 상기 친수성 작용기의 함량이 0.1~10중량%인 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0015] 또한 상기 친수성 작용기는 아크릴(acrylic), 무수말레산(maleic anhydride), 아민(amine), 카보닐(carbonyl), 히드록실(hydroxyl) 및 카복실(carboxyl)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 3차원 프린터용 필라멘트를 제공한다.
- [0016] 또한 상기 폴리올레핀 수지는 상기 친수성 작용기로 무수말레산을 가지는 에틸렌 비닐아세테이트(EVA) 수지인 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0017] 또한, 상기 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 수지는 용융지수(ASTM D 1238, 190℃, 2.16kg)가 10~15g/10min인 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0018] 또한 상기 폴리유산 수지 및 상기 비결정성 수지 또는 상기 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 수지 사이에 마이크로상 분리구조 형성을 위한 블록 공중합체 또는 그라프트 공중합체를 포함하는 상용화제를, 상기 폴리유산 수지 및 상기 비결정성 수지 또는 상기 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 수지 총 100중량부에 대하여 0.5~10 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0019] 또한 상기 블록 공중합체는 스티렌-에틸렌/부틸렌/스티렌(SEBS) 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌/프로필렌-스티렌(SEPS) 블록 공중합체, 메타크릴계 블록 공중합체, 폴리카프로락톤 폴리에스터 공중합체, 폴리카프로락톤 폴리에스터/폴리(테트라메틸렌 글리콜) 블록 폴리올 공중합체 및 메타크릴레이트 폴리스티렌 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.

- [0020] 또한 상기 그래프트 공중합체는 폴리프로필렌-무수말레산 그래프트 공중합체, 폴리에틸렌-무수말레산 그래프트 공중합체 및 폴리에틸렌-글리시딜 메타아크릴레이트 그래프트 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0021] 또한 상기 폴리유산 황토 조성물을 시차주사 열량측정법(110℃)을 사용한 결정화 시간 평가 시, 300초 이하인 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0022] 또한 상기 폴리유산 황토 조성물을 이용하여 제조된 필라멘트를 이용하여 하기 조건으로 출력 시 수지의 표면 이행 현상이 발생하는 않는 것을 특징으로 하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공한다.
- [0023] [출력 조건]
- [0024] 상기 필라멘트를 이용하여 노즐 온도 200℃, 출력 속도 110mm/s 및 한 층 출력 시간 10초로 설정된 3차원 프린터로 35g의 출력물을 출력함.

발명의 효과

- [0025] 이러한 본 발명에 따르면 폴리유산 수지에 친환경 조핵제로 황토 및 비결정성 수지를 적정 함량 혼합하여 결정화 속도 향상시키고 우수한 기계적 물성을 가지는 3차원 프린터 폴리유산 황토 조성물을 제공할 수 있다.
- [0026] 또한 종래 폴리유산 필라멘트를 사용할 경우에 비하여 석유계 안료를 사용하지 않고도 조색 효과를 가지며 빠른 3차원 프린터 출력속도를 제공함으로써 3차원 프린터 산업에 큰 파급 효과를 가져올 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 실시예 1내지 7 및 비교예 1에 따라 제조된 수지 조성물을 110℃에서 결정화 시간 측정 결과를 나타낸 도면,
- 도 2는 비교예 2의 필라멘트를 3차원 프린터의 조건 온도 200℃, 초기속도 15 mm/s, 출력속도 40 mm/s, 한 층을 출력하는 시간 30초로 설정하여 출력한 사진,
- 도 3은 비교예 2의 필라멘트를 3차원 프린터의 조건 온도 200℃, 초기속도 15 mm/s, 출력속도 110 mm/s, 한 층을 출력하는 시간 30초로 설정하여 출력한 사진,
- 도 4는 비교예 2의 필라멘트를 3차원 프린터의 조건 온도 200℃, 초기속도 15 mm/s, 출력속도 110 mm/s, 한 층을 출력하는 시간 20초로 설정하여 출력한 사진,
- 도 5는 비교예 2의 필라멘트를 3차원 프린터의 조건 온도 200℃, 초기속도 15 mm/s, 출력속도 110 mm/s, 한 층을 출력하는 시간 10초로 설정하여 출력한 사진,
- 도 6은 실시예 9의 필라멘트를 3차원 프린터의 조건 온도 200℃, 초기속도 15 mm/s, 출력속도 110 mm/s, 한 층을 출력하는 시간 10초로 설정하여 출력한 사진,
- 도 7은 실시예 10의 필라멘트를 3차원 프린터의 조건 온도 200℃, 초기속도 15 mm/s, 출력속도 110 mm/s, 한 층을 출력하는 시간 10초로 설정하여 출력한 사진,
- 도 8은 실시예 11의 필라멘트를 3차원 프린터의 조건 온도 200℃, 초기속도 15 mm/s, 출력속도 110 mm/s, 한 층을 출력하는 시간 10초로 설정하여 출력한 사진,
- 도 9은 실시예 2의 친환경 조핵제가 도입되어 색상이 구현된 시편과 비교예 1의 시편 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

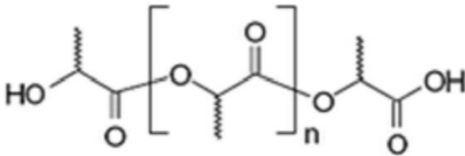
- [0028] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0029] 본 발명자들은 폴리유산 수지를 이용한 3차원 프린터용 필라멘트에 있어, 느린 3차원 프린터 출력속도의 주 원인인 폴리유산의 결정화 속도 문제에 주시하고 이를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 특정 조핵제 또는 비결정성 수지를 적정 함량으로 혼합할 경우 결정화 속도의 향상과 우수한 기계적 물성을 나타내는 것을 발견하

고 본 발명에 이르게 되었다.

[0030] 따라서 본 발명은 (A) 폴리유산 수지 90.0~99.9 중량%; (B) 황토 0.1~10.0 중량%; (C) 비결정성 수지 0.1~10.0 중량%; 및 (D) 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지 0.1~5.0 중량%를 포함하는 3차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 개시한다.

[0031] 본 발명에서 상기 (A) 폴리유산 수지는 일반적으로 옥수수전분을 분해하여 얻은 유산(Lactic acid)을 모노머로 하여 에스테르 반응에 의해 만들어지는 폴리에스테르계 수지로서, 그 구조는 하기 화학식 1과 같다.

[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] 상기 PLA는 L-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위, D-이성질체유산으로부터 유도된 반복단위, 또는 L, D-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위로 구성될 수 있는데, PLA는 L-이성질체 및 D-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위를 단독(PLLA 또는 PDLA)으로 또는 조합하여 중합(스테레오 콤플렉스 PLA 또는 스테레오 블록 PLA) 함으로써 형성될 수 있다. 하기 표 1에서는 단일 성분의 L형 PLA(PLLA)와 50:50중량% 비율로 형성된 스테레오 콤플렉스 PLA의 유리전이온도(Tg), 용융온도(Tm), 결정구조(crystalline structure) 및 용융 엔탈피 변화를 비교하여 나타내었다.

표 1

Content	Pure PLLA	SC-PLA { PLLA/PDLA 50/50 }
T _g (℃)	50 ~ 60	65 ~ 72
T _m (℃)	170-180 (depending on D-content)	220-230
Crystalline structure	10 ₂ helix [pseudoorthorhombic system] 3 turns per 10 units	3 ₁ helix [Triclinic unit cell] 1 turn per 3 units
ΔH _m (J/g)	93	100 ~ 140

[0035]

[0036] 본 발명에서 생분해성 폴리에스테르 수지로 PLA를 사용할 경우 상기 PLLA, PDLA, 스테레오 콤플렉스 PLA 및 스테레오 블록 PLA를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0037] 상기 PLLA를 사용할 경우에는 내열성 및 성형성의 밸런스 측면에서 L-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위가 95 중량% 이상인 것이 바람직하고, 97 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 99 중량% 이상인 것이 가장 바람직하다. 이때, 내가수분해성을 더욱 고려하면, L-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위가 95~100 중량% 및 D-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위가 0~5 중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0038] 또한 상기 PLLA는 성형 가공이 가능한 경우라면 분자량이나 분자량 분포에 특별한 제한이 없으나, 중량평균분자량이 50,000 이상인 것을 사용하는 것이 성형체의 기계적 강도 및 내열성의 균형 면에서 바람직하고, 중량평균 분자량이 50,000~300,000인 것이 더욱 바람직하다.

[0039] 상기 PDLA를 사용할 경우에는 내열성 및 성형성의 밸런스 측면에서 D-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위가 95 중량% 이상인 것이 바람직하고, 97 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 99 중량% 이상인 것이 가장 바람직하다. 이때, 내가수분해성을 더욱 고려하면, D-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위가 95~100 중량% 및 L-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위가 0~5 중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0040] 또한 상기 PDLA는 분자량이나 분자량 분포에 특별한 제한이 없으나, 중량평균분자량이 10,000 이상인 것을 사용하는 것이 결정화 속도를 증가시키는데 있어 바람직하고, 중량평균분자량이 20,000~200,000인 것이 더욱 바람직

하다.

- [0041] 본 발명에서 상기 폴리유산의 용융지수는 2~15g/10min (210℃, 2.16kg)인 것이 바람직하고, 3~10g/10min인 것이 더욱 바람직하고, 5~10g/10min인 것이 가장 바람직하다. 상기 PLA의 용융지수가 2g/10min 미만이거나 15g/10min을 초과할 경우에는 충격강도 및 가공성이 저하될 수 있다.
- [0042] 본 발명에서 사용되는 조핵제는 폴리유산 수지의 결정 크기를 감소시키며, 결정화도 증가에 따른 결정화 시간을 줄여 3차원 프린터 출력속도를 향상 시키는 역할을 함으로써, 가공 생산성 향상을 위해 효과적인 첨가제이다. D형 폴리유산도 조핵제로서의 역할을 할 수 있으나, 높은수지 가격과 함량에 따른 조핵제로서의 효과가 본 발명에서 사용되는 조핵제 대비 낮다. 적절한 결정화 속도를 나타내도록 하기 위해 상기 조핵제는 0.1~3 중량% 포함된다. 상기 조핵제 함량이 0.1 중량% 미만일 경우 조핵제의 성능을 발휘하기 어려울 수 있으며, 3 중량%를 초과할 경우 수지의 결정화도가 증가하면서 동시에 강성이 증가하게 되어, 충격강도가 저하되는 현상이 발생하여 수지의 물성 균형이 이루어지지 않을 수 있다.
- [0043] 상기 조핵제로는 황토가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 수산화철, 갈철광, 무수산화철 또는 침철석으로부터 유래한 노란황토, 붉은황토 또는 갈색황토를 사용할 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 사용되는 비결정성 수지는 상기 폴리유산 수지와와의 혼합으로 제조되는 최종 수지 조성물에서 결정화 속도 향상을 나타내면서도 충격강도 등 기계적 물성을 향상시킬 수 있도록 하게 된다.
- [0045] 상기 비결정성 수지로 특별히 한정되는 것은 아니며, 예컨대 폴리카보네이트(polycarbonate), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(acrylonitrile butadiene styrene) 공중합체, 폴리스티렌(polystyrene), 스티렌 아크릴로니트릴(styrene acrylonitrile) 공중합체, 아크릴로니트릴 스티렌 아크릴레이트(acrylonitrile styrene acrylate) 공중합체, 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리설폰(polysulfone) 및 폴리에테르설폰(polyethersulfone) 등이 단독 또는 혼합된 수지가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 폴리카보네이트 수지가 사용될 수 있다. 이때 폴리카보네이트 수지가 사용될 경우에는 용융지수(ASTM D1238, 300℃, 1.2kg)가 1~20g/10min, 바람직하게는 5~15g/10min인 것이 결정화 속도 향상과 함께 기계적 물성 향상에 매우 유리한 것으로 확인되었다.
- [0046] 한편 본 발명에서 비결정성 수지는 0.1~10중량% 함량으로 포함될 수 있다. 상기 비결정성 수지 함량이 0.1중량% 미만일 경우 그 함량이 적어 결정화 속도 향상 효과를 기대하기 어려울 수 있고, 10중량%를 초과할 경우 과포화 상태로 결정화 속도 향상 효과가 떨어진다.
- [0047] 본 발명에서 사용되는 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지는 결정화 속도 향상을 나타내면서도 폴리올레핀 수지내에 적정 함량의 친수성 작용기를 가지고 있어 상기 폴리유산 수지와와의 혼합으로 제조되는 최종 수지 조성물에서 표면에 도포되는 도료와의 접착성을 향상시켜 우수한 도색성을 발휘하는 것을 특징으로 하는 3차원 프린터용 필라멘트를 제공한다.
- [0048] 한편 상기 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지는 친수성 작용기 함량이 0.1~10중량%인 것이 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.2~3중량% 함량으로 함유되는 것이다. 상기 친수성 작용기 함량이 0.1중량% 미만일 경우 도색성 개선 효과를 얻기 어려울 수 있고, 10중량%를 초과할 경우 친수성 작용기간의 뭉침 현상 심화로 상용성이 저하되어 도색성뿐 아니라 제반 물성도 저하될 수 있다.
- [0049] 이러한 도색성을 향상시키도록 하는 친수성 작용기로는 예컨대 아크릴(acrylic), 무수말레산(maleic anhydride), 아민(amine), 카보닐(carbonyl), 히드록실(hydroxyl), 카복실(carboxyl) 등을 들 수 있으며, 특히 무수말레산을 사용할 경우 최종 수지 조성물의 도색성 향상에 바람직하다.
- [0050] 상기 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지의 베이스 수지로 특별히 한정되는 것은 아니며, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소부틸렌, 폴리메틸펜텐, 에틸렌 및 프로필렌 공중합체, 에틸렌 및 부텐 공중합체, 프로필렌 및 부텐 공중합체, 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 수지 등이 단독 또는 혼합된 수지가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌비닐아세테이트 수지가 사용될 수 있다. 이때 에틸렌비닐아세테이트 수지가 사용될 경우에는 용융지수(ASTM D1238, 190℃, 2.16kg)가 10~15g/10min인 것이 도색성 향상과 함께 충격강도 향상에 매우 유리하며, 또한 친수성 작용기로 무수말레산을 상기 바람직한 함량으로 포함할 때 최종 수지 조성물의 도색성 향상 정도를 극대화할 수 있는 것으로 확인되었다.
- [0051] 한편 본 발명에서 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지는 0.1~5.0중량% 함량으로 포함될 수 있다. 상기 폴리올레핀 수지 함량이 0.1중량% 미만일 경우 결정화 속도 향상 및 도색성 개선의 효과를 기대하기

어려울 수 있고, 5.0중량%를 초과할 경우 과포화 상태로 결정화 속도 향상 효과가 떨어진다.

- [0052] 본 발명에서는 상기 폴리유산 수지와 비결정성 수지 또는 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지의 양호한 혼합을 위한 상용화제가 더 포함될 수 있다. 상기 상용화제는 결정을 가지는 생분해성 수지와 비결정성 수지의 성질 차이를 완화시켜 마이크로상 분리구조를 형성, 안정화시키는 능력을 가진 물질로서 최종 수지 조성물의 향상된 결정화 속도를 유지하면서 충격강도 등 기계적 물성 향상을 위해 최적 함량으로 포함될 수 있다. 이를 위해 상기 상용화제 함량은 상기 폴리유산 및 비결정성 수지 또는 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지 총 100중량부에 대하여 0.5~10중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1~5중량부로 포함될 수 있다. 상기 상용화제 함량이 0.5중량부 미만일 경우 수지와의 상용성이 약화되어 충격강도 등 기계적 물성이 저하될 수 있고, 10중량부를 초과할 경우 함량 대비 물성 향상 면에서 효율적이지 않을 수 있다.
- [0053] 이러한 상용화제로 폴리유산 수지와 비결정성 수지 또는 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지의 양호한 혼합을 구현할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지는 않으나, 예컨대 블록 공중합체 상용화제 또는 그라프트 공중합체 상용화제가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 그라프트 공중합체 상용화제가 사용될 수 있다.
- [0054] 상기 블록 공중합체 상용화제로는 예컨대 스티렌-에틸렌/부틸렌/스티렌(SEBS) 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌/프로필렌-스티렌(SEPS) 블록 공중합체, 메타크릴계 블록 공중합체, 폴리카프로락톤 폴리에스터 공중합체, 폴리카프로락톤 폴리에스터/폴리(테트라메틸렌 글리콜) 블록 폴리올 공중합체, 메타크릴레이트 폴리스티렌 공중합체 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 스티렌-에틸렌/부틸렌/스티렌(SEBS) 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌/프로필렌-스티렌(SEPS) 블록 공중합체가 사용될 수 있다.
- [0055] 상기 그라프트 공중합체 상용화제로는 예컨대 폴리프로필렌-무수말레산 그라프트 공중합체, 폴리에틸렌-무수말레산 그라프트 공중합체, 폴리에틸렌-글리시딜 메타아크릴레이트 그라프트 공중합체 등을 들 수 있고, 바람직하게는 폴리프로필렌-무수말레산 그라프트 공중합체를 단독으로 또는 폴리프로필렌-무수말레산 그라프트 공중합체에 폴리에틸렌-무수말레산 그라프트 공중합체 또는 폴리에틸렌-글리시딜 메타아크릴레이트 그라프트 공중합체를 혼합한 형태로 사용될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 3차원 프린터용 필라멘트 제조에 사용되는 폴리유산 수지 조성물은 전술한 주요 성분 외에, 그 목적하는 용도나 효과를 벗어나지 않는 범위 내에서 다른 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예컨대 열안정제, 광안정제, 난연제, 카본블랙, 산화방지제, 충격보강제 등을 추가로 첨가하여 다양한 용도로 응용할 수 있으며, 이때 다른 첨가제는 첨가제를 제외한 최종 수지 조성물 100중량부 기준으로 0.1~10중량부 범위에서 첨가될 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 3 차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물은 결정화 속도가 향상되어 월등히 빠른 속도로 3차원 프린터 출력이 가능할 뿐만 아니라 내열성도 향상되고 비결정성 수지 혼합 시 기계적 물성도 향상된다. 즉 시차주사 열량측정법(110℃)을 사용한 결정화 시간 평가 시 200초 이하인 3차원 프린터용 필라멘트를 제공할 수 있게 된다.
- [0058] 또한 상기 폴리유산 황토 조성물을 이용하여 제조된 필라멘트를 하기 조건으로 출력 시 수지의 표면 이행 현상이 발생하는 않는 것을 특징으로 하는 3 차원 프린터 필라멘트용 폴리유산 황토 조성물을 제공할 수 있게 된다.
- [0059] [출력 조건]
- [0060] 상기 필라멘트를 이용하여 노즐 온도 200℃, 출력 속도 110mm/s 및 한 층 출력 시간 10초로 설정된 3차원 프린터로 35g의 출력물을 출력함.
- [0061] 본 발명에 따른 3차원 프린터용 필라멘트는 일반적인 수지 조성물을 제조하는 공지의 용융압출 방법으로 제조될 수 있다. 즉 폴리유산 수지, 황토, 산화방지제, 기타 첨가제 등을 동시에 혼합한 후 압출기 내에서 용융압출하여 목적하는 형태의 제품으로 제조할 수 있다.
- [0062] 예를 들어, 먼저 상기 성분들을 적정 함량으로 혼합한다. 이때, 혼합은 텀블러 믹서, 블렌딩 머신, 호퍼 등과 같은 본 발명이 속하는 기술분야에서 널리 알려진 혼합 수단을 임의 선택하여 수행할 수 있다. 이후, 균일하게 혼합된 조성물을 이축 압출기를 이용하여 170~200℃에서 용융 압출하여 펠렛 상태로 성형한다. 이후 펠렛으로 성형된 수지 조성물은 170~200℃의 일축 압출기로 압출하여 냉각 및 권취하여 일정 직경을 갖는 필라멘트로 채성형되어 3차원 프린터 필라멘트용으로 사용될 수 있다. 상기 필라멘트 성형은 예컨대 스크류 직경 20~40mm, 스크류 길이 100~110mm의 일축압출기로 압출하여 냉각수조를 이용하여 냉각 후 직경 1.5~2mm의 필라멘트로 권취하는 과정을 거쳐 수행될 수 있다.

- [0063] 이하, 본 발명에 따른 구체적인 실시예를 들어 설명한다.
- [0064] 먼저, 본 발명의 실시예 및 비교예에서 사용된 성분의 사양은 다음과 같다.
- [0065] (1) 폴리유산 수지
- [0066] 미국 NatureWorks LLC사에서 제조된 PLA 제품 Ingeo 4032D(용융지수 7g/10min(210℃, 2.16kg))를 사용하였다.
- [0067] (2) 조핵제
- [0068] 천연재료 중 하나인 황토분말, 한국 KOCH 사에서 제조된 핵제 제품 KC2000, 일본 ADEKA 사에서 제조된 핵제 제품 NA-902, 미국 Milliken 사에서 제조된 HPN-20E를 사용하였다.
- [0069] (3) 비결정성 수지
- [0070] 롯데케미칼(주)에서 제조된 비결정성 수지 제품 PC-1100(용융지수 10g/10min(300℃, 1.2kg))을 사용하였다.
- [0071] (4) 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지
- [0072] 롯데케미칼(주)에서 제조된 MPO(Modified Polyolefin)제품 Adpoly EV-600(용융지수 10~15g/10min(190℃, 2.16 kg))을 사용하였다. EV-600은 에틸렌비닐아세테이트(EVA)계열에 무수말레산(maleic anhydride)의 친수성 작용기를 가지는 MPO 제품이다.
- [0073] (5) 상용화제
- [0074] 그래프트 공중합체로서 롯데케미칼(주)에서 제조된 폴리프로필렌-무수말레산 그래프트 공중합체(PH-200, 무수말레산 그래프트율 3.9%)를 사용하였다.
- [0075] (6) 페놀계 산화방지제
- [0076] 수지 조성물의 열분해 방지를 위해 한국 송원산업에서 제조된 Songnox® 1010을 사용하였다.
- [0077] **실시예 및 비교예**
- [0078] **실시예 1**
- [0079] 폴리유산 수지 99.7중량부, 친환경 조핵제 황토 0.3중량부, 페놀계 산화방지제 0.1phr(첨가제 제외 성분 총 100 중량부에 대하여 0.1중량부)를 텀블러 믹서를 사용하여 5분간 혼합하고, L/D 25, 직경 40mm인 이축 압출기에서 170~200℃의 온도 범위로 압출한 후 압출물을 펠렛 형태로 제조하였다. 압출된 펠렛은 80℃에서 12시간 건조하였다.
- [0080] **실시예 2**
- [0081] 실시예 1에서 조핵제 황토 3 중량부를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 펠렛을 제조하였다.
- [0082] **실시예 3**
- [0083] 실시예 1에서 조핵제 KC-2000 0.3 중량부를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 펠렛을 제조하였다.
- [0084] **실시예 4**
- [0085] 실시예 1에서 조핵제 NA-902 0.3 중량부를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 펠렛을 제조하였다.
- [0086] **실시예 5**
- [0087] 실시예 1에서 조핵제 HPN-20E 0.3 중량부를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 펠렛을 제조하였다.
- [0088] **실시예 6**
- [0089] 실시예 1에서 폴리유산 수지 97중량부, 비결정성 수지 3 중량부, 상용화제 3중량부를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 펠렛을 제조하였다.
- [0090] **실시예 7**

- [0091] 실시예 1에서 폴리유산 수지 97중량부, 1개 이상의 친수성 작용기를 가지는 폴리올레핀 수지 3 중량부, 상용화제 3중량부를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 펠렛을 제조하였다.
- [0092] **실시예 8**
- [0093] 실시예 2에서 만들어진 펠렛을 170~200℃의 일축압출기로 압출하여 냉각 및 권취하여 일정한 직경 1.75 mm를 갖는 필라멘트를 제조하였다.
- [0094] **실시예 9**
- [0095] 실시예 3에서 만들어진 펠렛을 170~200℃의 일축압출기로 압출하여 냉각 및 권취하여 일정한 직경 1.75 mm를 갖는 필라멘트를 제조하였다.
- [0096] **실시예 10**
- [0097] 실시예 6에서 만들어진 펠렛을 170~200℃의 일축압출기로 압출하여 냉각 및 권취하여 일정한 직경 1.75 mm를 갖는 필라멘트를 제조하였다.
- [0098] **실시예 11**
- [0099] 실시예 7에서 만들어진 펠렛을 170~200℃의 일축압출기로 압출하여 냉각 및 권취하여 일정한 직경 1.75 mm를 갖는 필라멘트를 제조하였다.
- [0100] **비교예 1**
- [0101] 실시예 1에서 조핵제 또는 산화방지를 목적으로 하는 첨가제를 첨가하지 않고 폴리유산 수지를 100중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 펠렛을 제조하였다. 압출된 펠렛은 80℃에서 12시간 건조 후 170~200℃의 일축압출기로 압출하여 냉각 및 권취하여 일정한 직경 1.75 mm를 갖는 필라멘트를 제조하였다.
- [0102] **비교예 2**
- [0103] 캐논코리아에서 제조한 폴리유산 필라멘트 MW10 (Natural)을 사용하였다.
- [0104] 시험에는 핵제 종류별로 결정화 속도 평가, 선정된 핵제 함량별 결정화 속도 및 물성 평가, 선정된 핵제 및 비결정성 수지를 첨가한 필라멘트로 3차원 출력 평가를 진행하였다.
- [0105] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 수지 조성물의 성분 조성(단위: 중량부)을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	폴리유산 수지	조핵제	첨가 수지	상용화제	산화방지제 (phr)	비고
실시예 1	99.7	0.3			0.1	핵제: 황토
실시예 2	97	3			0.1	핵제: 황토
실시예 3	99.7	0.3			0.1	핵제: KC2000
실시예 4	99.7	0.3			0.1	핵제: NA902
실시예 5	99.7	0.3			0.1	핵제: HPN-20E
실시예 6	97		3	3	0.1	첨가수지: PC-1100
실시예 7	97		3	3	0.1	첨가수지: EV-600
실시예 8	97	3			0.1	핵제: 황토
실시예 9	99.7	0.3			0.1	핵제: KC2000
실시예 10	97		3	3	0.1	첨가수지: PC-1100
실시예 11	97		3	3	0.1	첨가수지: EV-600
비교예 1	100				0.1	
비교예 2						MW10; 캐논코리아

- [0107] **시험예 1**
- [0108] 본 발명에 따른 3차원 프린터용 필라멘트의 결정화 속도 향상 평가를 위해 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에 따라 제조된 수지 조성물을 시차주사열량계(differential scanning calorimetry; DSC) 장비(DSC Q200, TA Instrument)를 이용하여 질소 하에서 측정하였으며, 각 시편에 대하여 20℃/분 속도로 30℃에서 250℃까지 승온

후 80℃/분 속도로 급냉시키고 110℃에서 결정화 시간 측정 결과를 비교하여 도 1에 나타내었다.

[0109] 도1을 참조하면 사용한 친환경 조핵제로 황도 0.3 중량부를 혼합하면 조핵제를 첨가하지 않은 폴리유산 조성물 대비 결정화 속도 향상을 보여주는 것을 알 수 있었다.

[0110] 시험예 2

[0111] 본 발명에 따른 3차원 프린터용 필라멘트의 3차원 출력성능을 평가하기 위해 상기 실시예 8 내지 11에 따라 제조된 필라멘트 및 비교예 2 필라멘트를 3차원 프린터를 사용하여 출력 속도별 출력성능 평가를 하였다. 3차원 프린터는 캐논코리아에서 제작된 MARV를 사용하였다. 출력성능 비교를 위해 비교예 2 필라멘트를 사용하여 3차원 프린터의 조건 온도 200℃, 초기속도 15 mm/s, 출력속도 40 또는 110 mm/s, 한 층을 출력하는 시간을 10초 내지 30초로 조정하고 약 35g의 출력 도면을 사용하여 출력하였고 실시예 6에 따라 제조된 필라멘트를 사용하여 3차원 프린터의 조건 온도 200℃, 초기속도 15 mm/s, 출력속도 110 mm/s, 한 층을 출력하는 시간을 10초로 설정하고 동일 도면을 사용하여 출력하였고 그 결과를 하기 도 2 내지 도 8에 나타내었다.

[0112] 비교예 2 필라멘트를 사용한 도3을 출력하는데 걸린 시간은 약 10시간이며 실시예 8 내지 11의 필라멘트를 사용한 도 8를 출력하는데 걸린 시간은 약 2시간이다. 실시예 8 내지 11의 필라멘트는 출력시간이 단축되었지만 출력성능은 유지할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 실시예 8의 필라멘트의 경우 안료없이 유색 색상이 구현되었다.

[0113] 시험예 3

[0114] 본 발명에 따른 3차원 프린터용 필라멘트의 물성을 평가를 위해 상기 실시예 6 내지 8 및 비교예 1에 따라 제조된 수지 조성물을 형체력 150톤의 사출기(동신유압, 한국)(사출 온도 180~200℃에서 80초간 냉각 후 성형품 추출)를 사용하여 ASTM 시험편을 사출 성형하여 물성 시험편을 제조하였다. 실시예 6 내지 8 및 비교예1의 제조된 시험편에 대하여 ASTM 규격에 따라 평가하였고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	열변형온도 (4.6 kg)	IZOD 충격강도
실시예 3	100.4	8.9
실시예 4	94.1	8.9
실시예 6	57.7	5.7
실시예 7	56.7	8.2
실시예 8	110	7.5
비교예 1	57.3	5.7

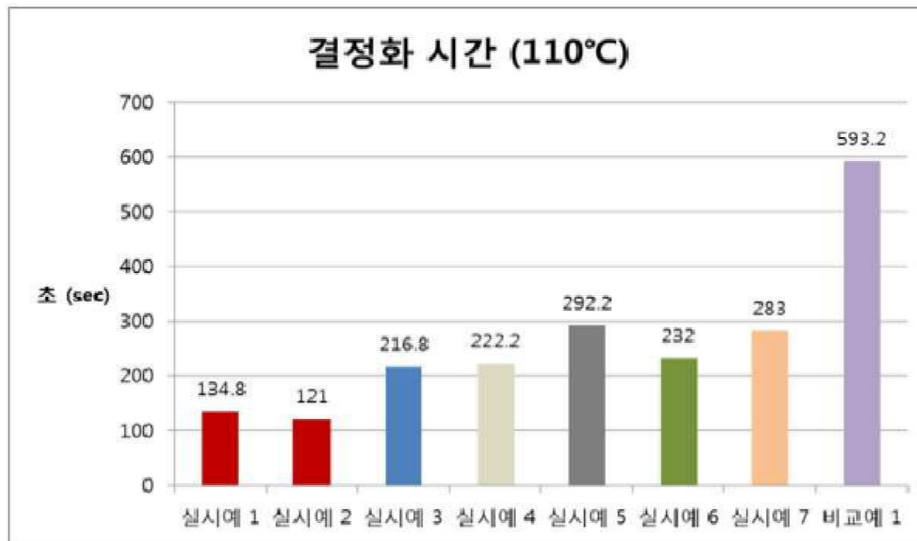
[0116] 표3을 참조하면 실시예 8의 경우 열변형 온도와 충격강도 모두 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0117] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0118] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4



도면5



도면6



도면7



도면8



도면9

