(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0009427
(43) 공개일자 2017년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 7/02 (2006.01) *B29C 67/00* (2017.01)
B33Y 10/00 (2015.01) *B33Y 70/00* (2015.01)
C08L 1/08 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 7/02 (2013.01)
B29C 67/0085 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0101455
(22) 출원일자 2015년07월17일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
서영범
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 501동 1701호 (전민동, 엑스포아파트)
(74) 대리인
최규환

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유를 포함하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유가 혼합된 열가소성 또는 광경화성 수지를 포함하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물에 관한 것이다. 상기 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물에 포함된 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유는 인장강도가 알루미늄이나 철보다 강하므로, 강도가 높은 3차원 인쇄물을 획득할 수 있는 이점이 있을 뿐만 아니라, 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유는 생분해성이므로 친환경적 소재로도 적합하다.

(52) CPC특허분류
B33Y 10/00 (2013.01)
B33Y 70/00 (2013.01)
C08L 1/08 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유가 혼합된 열가소성 또는 광경화성 수지를 포함하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수지 100 중량부에 대하여, 나노크리스탈셀룰로오스는 1 내지 30 중량부이고, 홍조류 섬유는 1 내지 30 중량부인 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수지는 ABS(acrylonitrile butadiene styrene), 나일론(Nylon), PLA(polylactic acid), PC(polycarbonate), PPS(poly phenylene sulfide), PEI(polyetherimide), PVC(polyvinyl chloride), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리스타이렌(polystyrene) 및 아크릴 수지(acrylic resin) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유가 혼합된 열가소성 또는 광경화성 수지 이외에 추가로, 광 개시제, 반응성 왁스, 및 겔화제 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 나노크리스탈셀룰로오스는 (1) 리그닌이 제거된 셀룰로오스 섬유에 대하여, 황산을 넣고 반응시키는 단계;

(2) 상기 단계 (1)의 반응 후에, 원심분리와 투석필터링 (dialysis)을 반복하여 나노크리스탈셀룰로오스를 정제하는 단계;

(3) 상기 단계 (2)에서 나노크리스탈셀룰로오스의 혼합 용액을 pH 7.0으로 맞추는 단계;

(4) 상기 단계 (3)에서 pH가 7.0으로 조절된 상등액에 포함된 나노크리스탈셀룰로오스의 농도가 2%(w/v) 이상이 되도록 진공건조하는 단계; 및

(5) 상기 진공건조된 나노크리스탈셀룰로오스를 포함하는 용액을 동결건조하는 단계;를 포함하여 제조된 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물을 함유하는 필라멘트.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 필라멘트는 FDM(Fused deposition modeling) 방식 또는 Polyjet 방식의 3D 프린터용인 것을 특징으로 하는 필라멘트.

청구항 8

(1) 제6항의 필라멘트를 3차원 인쇄기를 사용하여 3차원의 물체를 생성하는 단계; 및

(2) 상기 단계 (1)에서 생성된 3차원 물체에 자외선(ultraviolet light), 전자선 (electron beam) 중에서 선택된 광 조사 또는 50 내지 300℃ 이하의 온도 조건으로 경화시키는 단계;를 포함하는 3차원 물체를 제작하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유가 혼합된 열가소성 또는 광경화성 수지를 포함하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 3차원(3 Dimension, 3D) 인쇄는 일반적인 잉크 대신에 플라스틱으로 Z축 방향으로 적층하여 높이를 조절함으로써 출력물을 입체감 있게 출력하는 인쇄기술이다. 2D 프린터는 x축과 y축으로 이루어진 평면상에 그림이나 활자를 인쇄하지만, 3D 프린터는 특수한 소재의 잉크를 순차적으로 분사하여 미세한 두께로 층층이 쌓아 올리면서 x, y, z축으로 운동하여 3차원의 입체물을 출력한다. 따라서 3차원 인쇄기술은 다양한 분야에서 사용이 확산하고 있어 차세대 인쇄방식으로 전망이 우수하고, 그 발전 가능성이 매우 높은 기술분야이다. 3차원 인쇄기술이 활용되고 있는 분야의 일례로는 다수의 부품으로 구성된 자동차 분야, 의료용 인체모형, 또는 건축물의 설계, 디자인 제품의 다양한 모형의 제작 등에 활용되고 있다.

[0003] 3D 프린터는 출력 방식에 따라 FDM(Fused deposition modeling), SLS(Selective Laser Sintering), SLA(Sereolithography Appartus), DLP(Digital Light Processing) 및 polyjet 등의 방식으로 나뉘며, SLS/SLA 방식은 나일론, 석고, 금속 등의 다양한 분말을 분사하여 적층한 뒤, 레이저로 굳히는 방식이며, DLP(Digital Light Processing) 방식은 액체나 분말을 분사한 후, 빛을 쏘여 굳히는 방식이고, 일반적으로 가장 많이 볼 수 있는 FDM(Fused deposition modeling) 방식은 가는 열가소성 플라스틱 필라멘트를 반용융 상태로 가열 압출하여 컴퓨터로 제조되는 경로를 따라 한 층씩 적층하여 원하는 형상의 제품을 조형하는 것이다.

[0004] 현재 3D 프린팅에 가장 많이 쓰이는 소재는 빛을 받으면 굳는 광경화성 고분자 물질인 '포토폴리머(photopolymer)'로 전체 시장의 약 50% 이상을 차지하고 있고, 다음으로는 녹고 굳는 것이 자유로운 고체 형태의 열가소성 플라스틱으로 약 40%의 시장을 점유하고 있으며, 아직은 미약하지만, 금속 분말도 점차 성장세를 보이고 있다.

[0005] 현재 가정용 3D 프린터는 필라멘트 형태의 플라스틱 소재를 주로 사용하며, 가장 많이 사용하는 필라멘트 소재로는 PLA(polylactic acid), ABS(acrylonitrile butadiene styrene), PC(polycarbonate), PPS(poly phenylene sulfide) 및 PEI(polyetherimide) 등이 있다. 이들은 녹는점이 적당히 높아 프린팅 후 고화 속도가 빠르므로 프린팅 속도를 빨리해도 변형이 되지 않고 치수 및 형태 안정성이 좋다. 또한, 녹는점이 적당히 낮아 필라멘트 제조 시에 압출이 용이하고 생산효율이 높다는 장점이 있으나, 부드러운 감촉을 요구하는 유아용 모형, 학교의 공작용 모형, 신발 또는 완구 등의 3D 프린팅에서는 적합하지 않고, 압력을 가해 압출하여 필라멘트 형태로 가공 시, 직경이 일정하지 않으며, 적층되는 두께가 너무 두꺼워지는 단점이 있다. 또한, 필라멘트의 내구성뿐만 아니라 필라멘트의 생분해성 등 다양한 측면에서의 필라멘트 소재의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

[0006] 현재 알려진 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물에 관한 기술의 일례로는 한국공개특허 제2015-0039554호에 3차원 인쇄를 위한 다중 컬러 잉크, 3차원 프린터 및 3차원 프린터의 제어방법이 있으며, 한국공개특허 제2011-0118095호에 3차원 인쇄용 경화성 조성물에 관해 개시되어 있고, 한국등록특허 제1394119호에 3차원 프린터 필라멘트용 조성물에 관해 개시되어 있으나, 아직까지는 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유를 포함하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물에 대해서는 알려진 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명은 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유가 혼합된 열가소성 또는 광경화성 수지를 포함하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물에 관한 것으로, 상기 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유의 인장강도가 알루미늄이나 철보다 높다는 것을 확인하고, 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유를 포함하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물 및 이를 이용한 필라멘트를 제조함으로써, 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유가 혼합된 열가소성 또는 광경화성 수지를 포함하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물을 함유하는 필라멘트를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 (1) 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유를 함유하는 필라멘트를 3차원 인쇄기를 사용하여 3차원의 물체를 생성하는 단계; 및

[0011] (2) 상기 단계 (1)에서 생성된 3차원 물체에 자외선(ultraviolet light), 전자선(electron beam) 중에서 선택된 광 조사 또는 50 내지 300℃ 이하의 온도 조건으로 경화시키는 단계;를 포함하는 3차원 물체를 제작하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명은 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유가 혼합된 열가소성 또는 광경화성 수지를 포함하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물을 이용하여 제조된 필라멘트는 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유의 천연소재를 사용하고 있으므로, 친환경적일 뿐만 아니라 강도가 강한 3차원 인쇄물을 인쇄할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유가 혼합된 열가소성 또는 광경화성 수지를 포함하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물에 관한 것이다.

[0014] 본 발명의 일 구현 예에 따른 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물은 상기 수지 100 중량부에 대하여, 나노크리스탈셀룰로오스는 1 내지 30 중량부이고, 홍조류 섬유가 1 내지 30 중량부인 것이 바람직하지만 이에 한정하지 않으며, 상기 수지는 ABS(acrylonitrile butadiene styrene), 나일론(Nylon), PLA(polylactic acid), PC(polycarbonate), PPS(poly phenylene sulfide), PEI(polyetherimide), PVC(polyvinyl chloride), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리스타이렌(polystyrene) 및 아크릴 수지(acrylic resin) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것이 바람직하지만 이에 한정하지 않는다.

[0015] 본 발명의 일 구현 예에 따른 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물은 상기 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유가 혼합된 열가소성 또는 광경화성 수지 이외에 추가로, 광 개시제, 반응성 왁스, 및 겔화제 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명에서 광개시제(photoinitiator)는 자외선 또는 레이져 등의 광 에너지를 흡수하여 중합(polymerization) 반응을 시작하게 하는 물질을 의미하며, 수지의 종류에 따라 다를 수 있지만, 광개시제는 0.1 내지 5중량%로 함유되는 것이 바람직하며, 바람직한 광개시제의 일례로는 알파 하이드록시 케톤(α-hydroxy ketone)계, 알파 아미노 케톤(α-amino ketone)계, 벤조페논(benzophenoe)계, 티오잔톤(thioxantone)계, 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate)계, 아크릴포스파인 옥사이드(acryl phosphine oxide)계 및 벤질다이메틸케탈(BDK) 중에서 선택된 하나 이상이 있으며, 더 바람직하게는 1-페닐-2-하이드록시-2-메틸 프로판-1-온(1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl propane-1-one, Darocure 1173, HMPP), 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxy cyclrohexyl phenyl ketone, Irgacure 184, HCPK), α-아미노 아세토페논(α-Amino Acetophenone, Irgacure-907), 벤질 디메틸 케탈(Benzyl Dimethyl Ketal, Irgacure-651), 벤조페논(BenzoPhenone), 치오산톤(Thioxanthone) 및 2-에틸안쓰라퀴논(2-ETAQ, 2-EthylAnthraquinone) 중에서 선택된 하나 이상의 광개시제를 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.

[0017] 상기 반응성 왁스는 본 발명의 3D 인쇄용 필라멘트 조성물에 포함된 다른 성분과 섞일 수 있고, 경화성 단량체와 중합되어 중합체를 형성할 수 있는 경화성 왁스 성분이다. 바람직한 반응성 왁스의 일례로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알켄, 알릴계 에테르가 있으나, 이에 한정하지 않으며, 상기 반응성 왁스는 필라멘트 조성물 중량의 1 내지 25% 포함할 수 있으며, 바람직하게는 2 내지 20%의 반응성 왁스를 포함할 수 있고, 더 바람직하게는 2.5 내지 15%의 양으로 필라멘트 조성물에 포함될 수 있다.

[0018] 상기 겔화제는 본 발명의 3D 인쇄용 필라멘트 조성물이 특정 온도 미만의 온도에서 반-고체 겔을 형성하도록 하는 물질이며, 상기 겔화제의 바람직한 일례로는 경화성 아미드, 경화성 폴리아미드-에폭시 아크릴레이트 성분 및 폴리아미드 성분으로 구성된 경화성 겔화제; 경화성 에폭시 수지 및 폴리아미드 수지로 구성된 경화성 복합 겔화제; 이들의 혼합물이 있으나 이에 한정하지 않는다.

[0019] 상기 광(光)은 자외선(ultraviolet light) 또는 전자선(electron beam)인 것이 바람직하고, 열은 50 내지 300℃의 열을 가하는 것이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니다.

[0020] 본 발명에 사용되는 나노크리스탈셀룰로오스는 셀룰로오스 섬유가 산 가수분해되어 바늘모양의 고강도 나노크리스탈셀룰로오스를 형성한 것으로, 폭이 5 내지 200㎚ 이하이며, 길이는 1㎛ 이하이고, 95% 이상이 알파 셀룰로오스로 측정되는 크리스탈 형태의 나노크리스탈셀룰로오스인 것이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니다.

[0021] 본 발명의 일 구현 예에 따른 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물에서,

[0022] 상기 나노크리스탈셀룰로오스는 (1) 리그닌이 제거된 셀룰로오스 섬유에 대하여, 강산을 넣고 반응시키는 단계;

[0023] (2) 상기 단계 (1)의 반응 후에, 원심분리와 투석필터링 (dialysis)을 반복하여 나노크리스탈셀룰로오스를 정제하는 단계;

[0024] (3) 상기 단계 (2)에서 나노크리스탈셀룰로오스의 혼합 용액을 pH 7.0으로 맞추는 단계;

[0025] (4) 상기 단계 (3)에서 pH가 7.0으로 조절된 상등액에 포함된 나노크리스탈셀룰로오스의 농도가 2%(w/v) 이상이 되도록 진공건조하는 단계; 및

[0026] (5) 상기 진공건조된 나노크리스탈셀룰로오스를 포함하는 용액을 동결건조하는 단계;를 포함하여 제조된 것을 특징으로 하는 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물

[0027] 상기 단계 (1)에서 반응은 50℃에서 40~50분간 반응시키는 것이 바람직하지만 이에 한정하지 않으며, 상기 강산은 황산, 염산, 질산, 인산 또는 이들의 혼합 형태인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 65%의 황산이지만 이에 한정하지 않는다.

[0028] 상기 단계 (3)에서, 나노크리스탈셀룰로오스의 형성으로 뿌옇게 변한 상등액을 취해, 가성소다를 처리하여 pH를 7.0으로 맞추는 것이 바람직하지만 이에 한정하지 않는다. 상기 나노크리스탈 셀룰로오스는 크기가 매우 작아서 합성수지를 포함한 삼차원 인쇄용 필라멘트 제조에 문제가 없으며, 강도가 스테인레스스틸보다 우수하고 탄소나노튜브에 가까운 강도를 나타내는 특성을 보이고 있으며, 생분해성이 있으므로 친환경적 기구나 기계, 구조물의 제작에 유리하다.

[0029] 본 발명의 일 구현 예에 따른 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물은 상기 홍조류 섬유의 길이가 50~800㎛이고, 폭이 1~3㎛인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 홍조류 섬유의 길이가 50~300㎛이고, 폭이 1~3㎛인 것이지만 이에 한정하지 않으며, 상기 홍조류 섬유의 길이는 건조하여 측정한 것이다.

[0030] 상기 홍조류 섬유의 종류는 김, 우뭇가사리, 개우무, 새발, 꼬시래기, 가시우무, 비단풀, 단박, 도박, 국수나물, 돌가사리, 석묵 및 지누아리 중에서 선택된 1종 이상으로부터 추출된 것이 바람직하지만 이에 한정하지 않으며, 더 바람직하게는 우뭇가사리로부터 추출된 것이다.

[0031] 상기 나노크리스탈셀룰로오스와 홍조류 섬유의 혼합물은 강도가 매우 높고, 생분해성이며, 크기가 서로 다른 물질의 혼합으로서 나노크리스탈셀룰로오스는 강도를 증진시키고, 홍조류 섬유는 신장률을 증진시킴으로써, 상호 물리적 성질의 시너지 효과를 발휘할 수 있게 된다.

[0032] 또한, 본 발명은 상기 3차원 인쇄용 필라멘트 조성물을 함유하는 필라멘트에 관한 것이다. 상기 필라멘트는 FDM(Fused deposition modeling) 방식 또는 Polyjet 방식의 3D 프린터용인 것이 바람직하지만 이에 한정하는 것은 아니다.

[0033] 또한, 본 발명은 (1) 나노크리스탈셀룰로오스 및 홍조류 섬유를 함유하는 필라멘트를 3차원 인쇄기를 사용하여 3차원의 물체를 생성하는 단계; 및

[0034] (2) 상기 단계 (1)에서 생성된 3차원 물체에 자외선(ultraviolet light), 전자선(electron beam) 중에서 선택된 광 조사 또는 50 내지 300℃ 이하의 온도 조건으로 경화시키는 단계;를 포함하는 3차원 물체를 제작하는 방법에 관한 것이다.