



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월23일
(11) 등록번호 10-1831819
(24) 등록일자 2018년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) B29C 67/00 (2017.01)
B33Y 70/00 (2015.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
B29C 64/106 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2017-0003556
(22) 출원일자 2017년01월10일
심사청구일자 2017년01월10일
(56) 선행기술조사문헌
CN106188427 A*
KR101551255 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
박종만
경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 118동 704호(주약동, 주약현대아파트)
신평수
경상남도 진주시 진주대로 501, 경상대학교 404동 522호(가좌동)
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 에폭시 섬유의 제조방법

(57) 요약

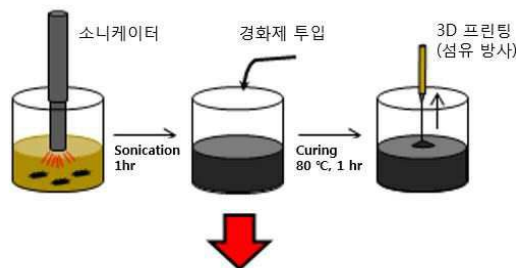
본 발명은 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물 및 이를 이용한 3D 프린팅에 관한 것으로, 보다 상세하게는 에폭시 수지에 나노입자를 첨가하여 물성 및 가공성을 향상시킬 수 있는 3D 프린트용 조성물 및 이를 이용한 3D 프린팅 기술에 관한 것이다.

본 발명의 따른 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물 및 이의 제조방법은 에폭시 수지에 섬유형 소재인 나노입자를 첨가하여 3D 프린트했을 때 제조된 에폭시 섬유의 기계적 물성 및 가공성을 향상시키는데 현저한 효과를 나타낸다.

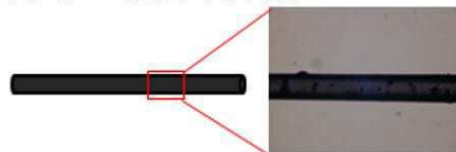
또한, 상기 3D 프린트용 조성물을 이용한 에폭시 섬유의 제조방법은 방사(3D 프린팅)된 에폭시 섬유를 단계별로 경화시켜 에폭시 섬유의 자체변형을 억제하는데 효과적이다.

대표도 - 도1

(a) 에폭시 섬유의 제조



(b) 방사(3D프린팅)된 에폭시 섬유



(52) CPC특허분류

B33Y 70/00 (2013.01)

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 3/34 (2013.01)

C08K 2201/003 (2013.01)

C08K 2201/004 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

(72) 발명자

김중현

경상남도 창원시 의창구 소계로 101, 310호(
소계동, 수정맨션)

권동준

경상남도 진주시 진주대로 501, 경상대학교 (가좌
동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016-0530

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원

연구과제명 고분산 나노입자를 이용한 에너지저장용 내구성 및 다기능성 코팅의 계면 특성 연구

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

에폭시 수지에 나노입자를 투입하여 분산시키는 단계; 및

상기 나노입자가 분산된 에폭시 수지에 경화제 30 내지 50 wt% 투입하고 50 내지 110 °C의 온도에서 10 내지 100 분 동안 반-경화시키는 단계;를 포함하며,

상기 나노입자는 탄소나노튜브, 그래핀, 및 실리콘카바이드 중에서 선택된 1종 이상이고,

상기 경화제는 Diethylenetriamine, Triethylenetetramine, Tetraethylenepentamine, Phthalic Anhydride, 4-methylhexahydrophthalic anhydride, cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride, cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride, Methyl-5-norboronene-2,3-dianhydride, citraconic anhydride, Maleic anhydride, 및 Methyl tetrahydro phthalic anhydride 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제4항에 따라 제조된 3D 프린트용 조성물을 이용한 에폭시 섬유의 제조방법에 관한 것으로,

상기 3D 프린트용 조성물을 3D 프린터에 주입하고 방사하여 에폭시 섬유를 제조하는 단계; 및

상기 방사된 에폭시 섬유를 경화시키는 단계;를 포함하며,

상기 경화는 60 내지 100 °C의 온도에 도달할 때까지 5 내지 15 °C의 간격으로 30 내지 90 분 동안 승온시켜 경화시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 섬유의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물 및 이를 이용한 3D 프린트용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 3D 프린팅된 에폭시 섬유의 물성 및 가공성을 향상시킬 수 있는 3D 프린트용 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 에폭시 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 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 있는데, 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.
- [0003] 현재 3D 프린팅에 가장 많이 쓰이는 소재는 빛을 받으면 굳는 광경화성 고분자 물질 '포토폴리머(photopolymer)'이다. 이는 전체 시장의 56%를 차지할 정도로 널리 이용되고 있으며 경화 속도가 매우 빠르고 단단한 제품을 성형할 수 있는 것이 장점이나 재활용이 어렵고 가격이 비싼 것이 단점이다. 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 3D 프린팅은 속도 면에서 타 유형보다 빨라서 생산성이 높아 확산 속도가 빠르다. 현존 필라멘트 소재로는 폴리락트산(polylactic acid, PLA), ABS(acrylonitrile butadiene styrene), HDPE(high density polyethylene), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 등이 쓰인다.
- [0004] 상기 열가소성 고분자는 녹는점이 적당히 높아 프린팅 후 고화 속도가 빠르고 재활용이 가능하여 친환경적인 특성을 나타내는 장점을 가지고 있으나, 가열로 인한 형태의 변형과 함께 가벼운 충격에도 쉽게 깨지는 특성으로 인하여 다양한 환경에 적용시키기 어려운 문제점을 나타낸다.(특허문헌 1)

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2016-0083356호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 종래의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 열가소성 수지인 에폭시 수지를 3D 프린팅하여 에폭시 섬유를 제조하되, 상기 에폭시 수지에 섬유형 소재인 나노입자를 첨가하여 3D 프린팅함으로써, 에폭시 섬유의 물성과 가공성을 동시에 향상시킬 수 있는 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 에폭시 섬유의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 에폭시 수지; 및
- [0008] 탄소나노튜브, 그래핀, 및 실리콘카바이드 중에서 선택된 1종 이상의 나노입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물에 관한 것이다.
- [0009] 상기 에폭시 수지 중량에 대하여 상기 나노입자 0.5 내지 1 wt%를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 나노입자는 직경은 10 내지 30 nm, 길이는 1 내지 10 μm 크기를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 에폭시 수지에 나노입자를 투입하여 분산시키는 단계;
- [0012] 상기 나노입자가 분산된 에폭시 수지에 경화제를 투입하고 경화시키는 단계;를 포함하며,
- [0013] 상기 나노입자는 탄소나노튜브, 그래핀, 및 실리콘카바이드 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물의 제조방법에 관한 것이다.
- [0014] 상기 경화시키는 단계는 에폭시 수지 중량에 대하여 경화제 30 내지 50 wt%를 투입하고 50 내지 110 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도

에서 10 내지 100 분 동안 경화시키는 것을 특징으로 한다.

- [0015] 상기 경화제는 아민계 경화제, 산 무수물계 경화제, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 3D 프린트용 조성물을 이용한 에폭시 섬유의 제조방법에 관한 것으로,
- [0017] 상기 3D 프린트용 조성물을 3D 프린터에 주입하고 방사하여 에폭시 섬유를 제조하는 단계; 및
- [0018] 상기 방사된 에폭시 섬유를 경화시키는 단계;를 포함하며,
- [0019] 상기 경화는 60 내지 100 °C의 온도에 도달할 때까지 5 내지 15 °C의 간격으로 30 내지 90 분 동안 승온시켜 경화시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 섬유의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0020] 따라서, 본 발명의 따른 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물 및 이의 제조방법은 에폭시 수지에 섬유형 소재인 나노입자를 첨가하여 3D 프린트했을 때, 제조된 에폭시 섬유의 기계적 물성 및 가공성을 향상시키는데 현저한 효과를 나타낸다.
- [0021] 또한, 상기 3D 프린트용 조성물을 이용한 에폭시 섬유의 제조방법은 방사(3D 프린팅)된 에폭시 섬유를 단계별로 경화시켜 에폭시 섬유의 자체변형을 억제하는데 현저한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 에폭시 섬유의 제조방법을 도시화한 것이고, (b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트 용으로 제조된 에폭시 섬유를 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 방사된 에폭시 섬유를 경화시키는 온도 및 시간을 그래프로 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 2 및 비교예 1, 2의 인장강도를 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린트용 조성물을 이용하여 방사시키는 모습을 나타낸 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 에폭시 섬유를 제조하기 위한 3D 프린터 장치를 도시화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [0024] 본 발명의 일 측면에 따르면, 에폭시 수지, 및 탄소나노튜브, 그래핀, 및 실리콘카바이드 중에서 선택된 1종 이상의 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물을 제공한다.
- [0025] 본 발명은 종래의 열가소성 고분자를 이용한 3D 프린팅의 문제점인 가공성(성형)을 향상시키기 위한 것으로서, 상술한 나노입자를 반드시 포함하는 것이 바람직하다.
- [0026] 상기 나노입자는 섬유형 소재로서 직경은 10 내지 30 nm, 길이는 1 내지 10 μ m 크기를 갖는 나노입자인 것이 바람직하데, 상기 에폭시 수지의 가공성(성형)을 현저히 향상시키는 역할을 한다.
- [0027] 보다 상세하게는, 상기 에폭시 수지 중량에 대하여 상기 나노입자 0.5 내지 1 wt%를 포함하는 것이 바람직하데, 상기 나노입자의 함량이 0.5 wt% 미만이면 3D 프린트 성형시 열로 녹지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 1 wt%를 초과하면 3D 프린트용 섬유로의 형성이 어려운 문제점을 갖는다.
- [0028] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 에폭시 수지에 나노입자를 투입하여 분산시키는 단계, 상기 나노입자가 분산된 에폭시 수지에 경화제를 투입하고 경화시키는 단계를 포함하며, 상기 나노입자는 탄소나노튜브, 그래핀, 및 실리콘카바이드 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물의 제조

방법을 제공한다.

- [0029] 상기 분산시키는 단계는 에폭시 수지에 나노입자 0.5 내지 1 wt%를 첨가한 후, 소니케이션을 이용하여 30 내지 100 분 동안 분산시키는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 경화시키는 단계는 에폭시 수지를 3D 프린팅하기에 가장 좋은 물성인 반-경화 상태로 경화시키는 단계이다.
- [0031] 구체적으로, 상기 분산시키는 단계를 통해 나노입자가 분산된 에폭시 수지에 경화제 30 내지 50 wt%를 첨가한 후, 50 내지 110 °C의 온도에서 10 내지 100 분 동안 반-경화시키는 것이 바람직하다. 만일 상기 경화제의 함량, 경화 온도 및 시간의 범위를 벗어나는 경우에는 에폭시 수지가 지나치게 경화하여 3D 프린팅 시에 방사가 잘 되지 않거나, 또는 3D 프린팅 이후에 경화가 잘 되지 않을 우려가 있어 바람직하지 않다. 그리고, 상기 경화제로는 아민계 경화제, 산 무수물계 경화제, 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직한데, 상기 아민계 경화제로는 Diethylenetriamine(DETA), Triethylenetetramine(TETA), 및 Tetraethylenepentamine(TEPA) 중에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하며, 상기 산 무수물계 경화제로는 Phthalic Anhydride(PA), 4-methylhexahydrophthalic anhydride(MHHPA), cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride(HHPA), cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride(THPA), Methyl-5-norboronene-2,3-dianhydride(MNA), citraconic anhydride(CTA), Maleic anhydride(MA), 및 Methyl tetrahydro phthalic anhydride(MTPA) 중에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0032] 즉, 종래의 에폭시 수지를 단독으로 사용하여 3D 프린팅하는 경우에는 반-경화 상태에서도 장시간 방치했을 때 자연경화가 일어나 3D 프린팅 시 방사가 어려운 문제점을 갖고 있었다. 그러나, 본 발명에서는 나노입자를 첨가하고 반-경화시킴으로써, 반-경화된 에폭시 수지가 자연경화되는 것을 억제하여, 이러한 물성을 토대로 3D 프린팅에 자유롭게 응용할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 3D 프린팅 조성물을 이용한 에폭시 섬유의 제조방법에 관한 것으로, 상기 3D 프린팅 조성물을 3D 프린터에 주입하고 방사하여 에폭시 섬유를 제조하는 단계, 및 상기 방사된 에폭시 섬유를 경화시키는 단계를 포함하며, 상기 경화는 60 내지 100 °C의 온도에 도달할 때까지 5 내지 15 °C의 간격으로 30 내지 90 분 동안 승온시켜 경화시키는 것을 특징으로 하는 에폭시 섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0034] 더욱 바람직하게는 70 내지 90 °C의 온도에 도달할 때 까지 8 내지 12 °C의 간격으로 50 내지 70 분 동안 승온시켜 경화시키는 것인데, 상술한 조건으로 3D 프린팅을 수행해야만 방사된 에폭시 섬유의 자체 변형 없이 3D 형상을 그대로 유지할 수 있다.
- [0035]
- [0036] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0037] 또한, 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0038] **(실시예 1: 탄소나노튜브가 첨가된 3D 프린팅 조성물 제조)**
- [0039] 에폭시 수지(YD-128/국도화학)에 탄소나노튜브(MR99/Carbon Nano material Technology Co.,) 1 wt%를 첨가하고 소니케이션을 이용하여 1분 동안 분산시킨 후, 여기에 경화제(KBH-1089/국도화학)인 50 wt%를 추가하고 80 °C의 온도에서 1시간 동안 경화시켜 반-경화 상태인 에폭시 수지를 이용한 3D 프린팅 조성물을 제조하였다.
- [0040] **(실시예 2: 탄소나노튜브가 첨가된 3D 프린팅 조성물을 이용한 3D 프린팅)**
- [0041] 상기 실시예 1의 에폭시 수지 조성물을 3D 프린터에 주입하고 방사시킨 후에, 도 2에서 보는 바와 같이 40 °C의 온도에서 80 °C까지 10 °C간격으로 각각 1시간 씩 단계별로 승온시키면서 경화시켜 에폭시 섬유를 제조하였다.

[0042]

(비교예 1: Polylactic acid를 이용한 3D 프린팅)

[0043]

Polylactic acid(391144/3D SYSTEM)를 3D 프린터에 주입하고 방사시켜 PLA 섬유를 제조하였다.

[0044]

(비교예 2: 에폭시 수지를 이용한 3D 프린팅)

[0045]

에폭시 수지(YD-128/국도화학)를 3D 프린터에 주입하고 방사시켜 에폭시 섬유를 제조하였다.

[0046]

도 3은 실시예 2 및 비교예 1, 2를 통해 3D 프린팅된 섬유의 인장강도를 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다. 단, 상기 인장실험은 Gauge length는 20 mm로 종이 프레임에 고정시킨 후, 1 mm/min의 인장속도로 그 결과를 측정하였다.

[0047]

도 3을 참조하면, 종래의 PLA(polylactic acid)를 사용한 비교예 1의 인장강도는 43 MPa에 불과하였으나, 에폭시 수지만을 사용한 비교예 2의 경우 인장강도가 76 MPa로 증가하였다. 그리고 나노입자인 탄소나노튜브가 첨가된 에폭시 수지를 사용한 실시예 2의 인장강도는 90 MPa로 물성이 향상된 것을 확인하였다. 이러한 실험 결과를 통해 탄소나노튜브를 첨가함으로써 제조된 에폭시 섬유의 인장강도가 더욱 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0048]

도 4는 실시예 2의 3D 프린팅 모습을 나타낸 사진이다.

[0049]

도 4를 참조하면, 3D 프린팅을 통해 방사된 에폭시 수지(경화 전)는 글씨를 써 내려갈 수 있을 정도로 유연성을 가지는 물성임을 알 수 있으며, 이는 상기 3D 프린팅을 통해 프린팅된 조성물의 적층된 구조를 형성할 수 있음을 보여준다.

[0050]

도 5는 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물을 프린트하기 위한 3D 프린트 장치를 나타낸 모식도이다.

[0051]

도 5를 참조하면, 에폭시 수지를 이용한 3D 조성물을 제조하는 반응기는 가장 외측에 형성되어, 일정 시간이 지나게 되면 롤링(Rolling)기를 통해 3D 프린트로 에폭시 수지를 이용한 3D 프린트용 조성물이 투입되고, 상기 조성물이 투입되어 연결되는 곳의 옆에 인두가 설치되며, 상기 인두 옆은 순간적으로 에폭시 수지가 녹으면서 프린팅이 될 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

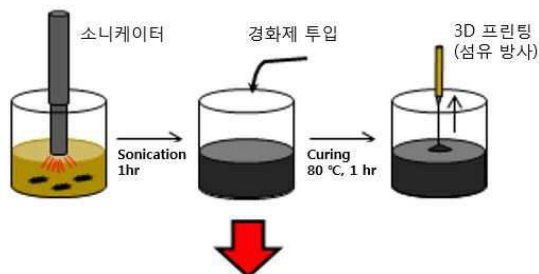
[0052]

그러나, 본 발명의 3D 프린터 구조는 이에 제한되는 것은 아니며, 에폭시 수지가 투입되는 노즐이 구비되고, 상기 노즐로부터 투입된 에폭시 수지가 방사 노즐에 투입되기전 가열 장치를 거쳐 방사되는 구조라면 모두 가능하다.

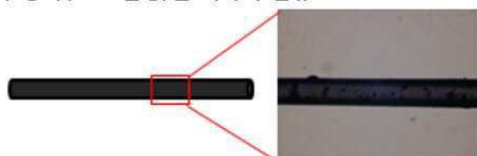
도면

도면1

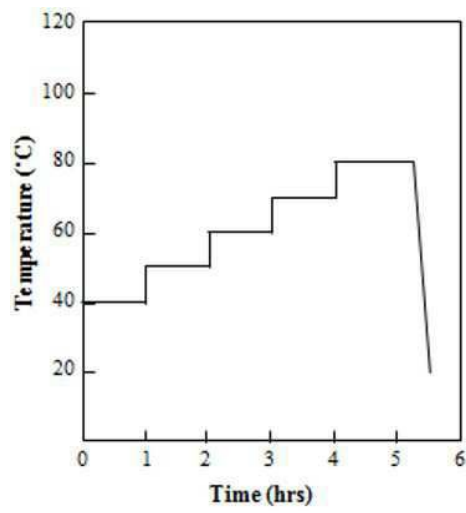
(a) 에폭시 섬유의 제조



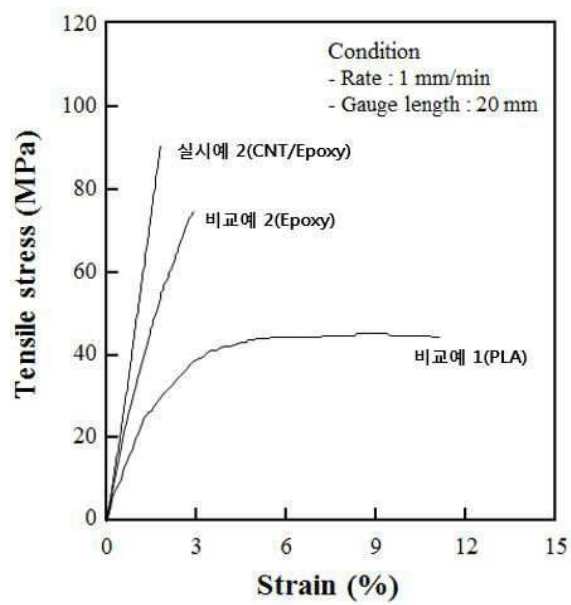
(b) 방사(3D프린팅)된 에폭시 섬유



도면2



도면3



도면4



도면5

