

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0046094 (43) 공개일자 2016년04월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 220/18 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01) C08F 20/18 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01) C08K 5/23 (2006.01)	(71) 출원인 동우 화인켐 주식회사 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)	
(21) 출원번호 10-2014-0141459	(72) 발명자 최한영 경기도 평택시 포승읍 여술로43번길 18, 201동 502호	
(22) 출원일자 2014년10월20일 심사청구일자 없음	김현우 경기도 평택시 안중읍 안현로서9길 164-17, 102동 1702호 이중수 경기도 평택시 안중읍 안현로서7길 88, 104동 80 1호	
	(74) 대리인 한양특허법인	

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 1개 이상의 (메타)아크릴기를 포함하는 (메타)아크릴 단량체, 광라디컬 발생제 및 열라디컬 발생제를 포함하는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물에 관한 것으로, 상기 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물은 기계적 강도 및 내열성이 우수한 것이 특징이다.

명세서

청구범위

청구항 1

1개 이상의 (메타)아크릴기를 포함하는 (메타)아크릴 단량체, 광라디컬 발생제 및 열라디컬 발생제를 포함하는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 열라디컬 발생제는 퍼옥사이드(peroxide)계 화합물 또는 아조(azo)계 화합물인 것을 특징으로 하는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물 총 중량에 대하여, 광라디컬 발생제 0.1 내지 5 중량%, 열라디컬 발생제 0.1 내지 10 중량% 및 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물의 총 중량이 100 중량%가 되도록 잔량의 1개 이상의 (메타)아크릴기를 포함하는 (메타)아크릴 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물은 추가로 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 입자는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물 총 중량에 대하여 5 내지 50 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 입자는 수평균입자 직경이 10 내지 1000nm인 것을 특징으로 하는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 자세하게는 1개 이상의 (메타)아크릴기를 포함하는 (메타)아크릴 단량체, 광라디컬 발생제 및 열라디컬 발생제를 포함하는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 삼차원 CAD에 입력된 데이터에 기초하여 액상의 광경화성 수지 조성물을 입체적으로 광학 조형하는 방법이, 금형 등을 제작하지 않고도 목적으로 하는 입체 조형물을 양호한 치수 정밀도로 제조할 수 있어 널리 채용되고 있다.

[0003] 광학적 입체 조형법의 대표적인 예로는, 용기에 넣은 액상 광경화성 수지의 액면에 원하는 패턴이 얻어지도록 컴퓨터로 제어된 자외선 레이저를 선택적으로 조사하여 소정 두께를 경화시키고, 이어서 이 경화층 위에 1층 분의 액상 수지를 공급하고, 마찬가지로 자외선 레이저로 상기와 같이 조사 경화시켜, 연속된 경화층을 얻는 적층 조작을 반복함으로써 최종적으로 입체 조형물을 얻는 방법을 들 수 있다. 이 광학적 입체 조형 방법은 형상이 상당히 복잡한 조형물도 비교적 단시간에 용이하게 얻을 수 있다.

[0004] 광학적 입체 조형에 이용하는 수지 또는 수지 조성물의 조건으로는, 활성 에너지선에 의한 경화 감도가 높을 것, 저점도로 조형시의 취급성이 우수할 것, 경시적으로 수분이나 습기의 흡수가 적어 경화 감도의 저하가 없을 것, 조형물의 해상도가 높아 조형 정밀도가 우수할 것, 경화시의 체적 수축률이 작을 것, 경화하여 얻어지는 조

형물이 역학적 특성, 내수성이나 내습성, 내열성 등이 우수할 것 등, 여러 특성이 요구된다.

[0005] 광학적 조형용의 수지 조성물로는 종래, 아크릴레이트계 광경화성 수지 조성물, 우레탄 아크릴레이트계 광경화성 수지 조성물, 에폭시계 광경화성 수지 조성물, 에폭시 아크릴레이트계 광경화성 수지 조성물 및 비닐에테르계 광경화성 수지 조성물이 제안되어 이용되어 왔다. 이들 중에서, 에폭시계 광경화성 수지 조성물은 치수 정밀도가 우수한 조형물을 형성할 수 있어 최근 주목 받고 있다.

[0006] 또한, 에폭시 화합물 등의 양이온 중합성 유기 화합물을 포함하는 광학적 입체 조형용 수지 조성물에 옥세탄 화합물을 배합하여 광경화 감도를 향상시키고, 그에 의해 조형 시간의 단축을 도모하는 것이 일본 특허공개 2004-217934호에 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 제2004-217934호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 광경화하여 제조된 광경화 수지를 다시 열경화하는 후속 공정을 진행하여, 열경화시, 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물에 포함된 열라디컬 발생제에 의하여 상기 수지의 3차 탄소에 라디칼이 생성되어 라디칼 반응으로 인하여 수지 간의 가교 결합이 형성되어 가교 밀도를 증가시킴으로써, 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지의 기계적 강도를 향상시키는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0010] 본 발명은 1개 이상의 (메타)아크릴기를 포함하는 (메타)아크릴 단량체, 광라디컬 발생제 및 열라디컬 발생제를 포함하는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물은 광경화 후, 다시 열경화 공정을 진행함으로써, 열경화 공정에서 열라디컬 발생제에 의하여, 광경화하여 제조된 수지의 3차 탄소에 라디칼이 발생하며, 상기 라디칼 반응으로 수지 간의 가교가 일어나 가교 밀도를 향상시킴으로써, 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물의 기계적 강도를 증가시킬 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물은 기계적 강도 증가로 인하여, 광경화 및 열경화 이외의 추가적인 후처리 없이 곧바로 전자장치 등의 부품으로 사용이 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[0014] 본 발명은 1개 이상의 (메타)아크릴기를 포함하는 (메타)아크릴 단량체, 광라디컬 발생제 및 열라디컬 발생제를 포함하는 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

[0015] 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물은 광경화 후 열경화 공정을 거쳐 입체 조형물로 제조된다. 상기 1개 이상의 (메타)아크릴기를 포함하는 (메타)아크릴 단량체 및 광라디컬 발생제는 광경화로 인하여 수지로 제조되며, 후속 공정인 열경화시, 열라디컬 발생제에 의하여 상기 수지의 3차 탄소에 라디칼이 발생하게 되며, 상기 수지의 라디칼 반응으로 인하여 수지 간의 가교가 형성된다.

- [0016] 따라서, 상기 수지의 가교 밀도가 증가하게 되므로, 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물로 기계적 강도가 향상된 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지를 제조할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물에 포함되는 1개 이상의 (메타)아크릴기를 포함하는 (메타)아크릴 단량체는 단관능 (메타)아크릴 단량체, 2관능 (메타)아크릴 단량체 및 3관능 이상의 (메타)아크릴 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 단관능 (메타)아크릴 단량체는 비극성 단관능 (메타)아크릴 단량체, 극성 단관능 (메타)아크릴 단량체 및 그 이외의 기타 단관능 비닐 (메타)아크릴 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0019] 상기 단관능 (메타)아크릴 단량체에 포함되는 비극성 단관능 (메타)아크릴 단량체는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함하는 (메타)아크릴산 에스테르이며, 구체적으로 예를 들어, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 이소부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산 펜틸, (메타)아크릴산 헥실, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 이소옥틸, (메타)아크릴산 데실, (메타)아크릴산 도데실, (메타)아크릴산 미리스틸, (메타)아크릴산 팔미틸 및 (메타)아크릴산 스테아릴 등을 들 수 있다.
- [0020] 상기 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함하는 (메타)아크릴산 에스테르는 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용 가능하다.
- [0021] 상기 단관능 (메타)아크릴 단량체에 포함되는 극성 단관능 (메타)아크릴 단량체는 분자 내에 가교성 관능기를 갖는 단량체로, 구체적으로 예를 들어, (메타)아크릴산 2-히드록시에틸, (메타)아크릴산 2-히드록시프로필, (메타)아크릴산 3-히드록시프로필, (메타)아크릴산 2-히드록시부틸, (메타)아크릴산 3-히드록시부틸 및 (메타)아크릴산 4-히드록시부틸 등의 (메타)아크릴산 히드록시알킬 에스테르;
- [0022] 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 및 N-메틸올 메타크릴아미드 등의 아크릴아미드;
- [0023] (메타)아크릴산 모노메틸 아미노에틸, (메타)아크릴산 모노에틸 아미노에틸, (메타)아크릴산 모노메틸 아미노프로필, 및 (메타)아크릴산 모노에틸 아미노프로필 등의 (메타)아크릴산 모노알킬 아미노알킬; 및
- [0024] 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레인산, 이타콘산 및 시트라콘산 등의 에틸렌계 불포화 카르복실산; 등을 들 수 있다.
- [0025] 상기 극성 단관능 (메타)아크릴 단량체는 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용 가능하다.
- [0026] 상기 단관능 (메타)아크릴 단량체에 포함되는 기타 단관능 비닐 (메타)아크릴 단량체는 아세트산비닐 및 프로피온산비닐 등의 비닐 에스테르;
- [0027] 에틸렌, 프로필렌 및 이소부틸렌 등의 올레핀류;
- [0028] 염화비닐 및 염화비닐리텐 등의 할로겐화 올레핀류;
- [0029] 스티렌 및 α -메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체;
- [0030] 부타디엔, 이소프렌 및 클로로프렌 등의 디올레핀계 단량체;
- [0031] 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 등의 니트릴계 단량체; 및
- [0032] N,N-디메틸아크릴아미드 및 N,N-디메틸메타크릴아미드 등의 N,N-디알킬 치환 아크릴아미드;를 들 수 있다.
- [0033] 상기 기타 단관능 비닐 (메타)아크릴 단량체는 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용 가능하다.

- [0034] 상기 2관능 (메타)아크릴 단량체는 동일한 분자 내에 2개의 (메타)아크릴기를 갖는 (메타)아크릴 단량체로, 구체적으로 예를 들어, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-1,3-디아크릴옥시프로판, 2,2-비스[4-(아크릴옥시)에톡시]페닐]프로판, 2,2-비스[4-(아크릴옥시)에톡시]페닐]프로판, 비스페놀 A의 비스(아크릴로일옥시에틸)에테르, 비스페놀 A형 에폭시 수지의 (메타)아크릴산 개질물, 3-메틸펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시프로필메타아크릴레이트 및 디메틸올트리사이클로데칸디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 디메틸올트리사이클로데칸디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트 및 비스페놀 A형 에폭시 수지의 (메타)아크릴산 개질물을 들 수 있다.
- [0035] 상기 2관능 (메타)아크릴 단량체는 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용 가능하다.
- [0036] 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴 단량체는 구체적으로 예를 들어, 트리메티롤프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메티롤프로판테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 등의 폴리올폴리(메타)아크릴레이트;
- [0037] 상기 폴리올의 알킬렌옥사이드 부가물의 폴리(메타)아크릴레이트; 및
- [0038] 이소시아누르산 알킬렌옥사이드 부가물의 트리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 상기 알킬렌옥사이드로서는 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0039] 상기 3관능 이상의 (메타)아크릴 단량체는 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용 가능하다.
- [0040] 상기 1개 이상의 (메타)아크릴기를 포함하는 (메타)아크릴 단량체는 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물의 총 중량이 100 중량%가 되도록 잔량으로 포함된다.
- [0041] 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물에 포함되는 광라디컬 발생제는 그 종류를 특별히 한정하는 것은 아니나, 바람직하게는 트리아진계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물 및 벤조인에테르계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0042] 상기 트리아진계 화합물은 예를 들어, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시나프틸)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-피페로닐-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시스티릴)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(5-메틸푸란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(푸란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)에테닐]-1,3,5-트리아진 및 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.
- [0043] 상기 아세토페논계 화합물은 예를 들어, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸프로판-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-(4-메틸티오펜일)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온 및 2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판-1-온의 올리고머 등을 들 수 있다.
- [0044] 상기 비이미다졸계 화합물은 예를 들어, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2,3-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(알콕시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(디알콕시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(트리알콕시페닐)비이미다졸 및 4,4',5,5'-위치의 페닐기가 카보알콕시기에 의해 치환되어 있는 이미다졸 화합물 등을 들 수 있고, 바람직하게는 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 및 2,2'-비스(2,3-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸을 들 수 있다.

- [0045] 상기 벤조페논계 화합물은 예를 들어, 벤조페논, 0-벤조일벤조산 메틸, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설피드, 3,3',4,4'-테트라(tert-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논 및 2,4,6-트리메틸벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0046] 상기 티오산톤계 화합물은 예를 들어, 2-이소프로필티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤 및 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0047] 상기 벤조인에테르계 화합물은 예를 들어, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 및 벤조인이소부틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0048] 상기 광라디컬 발생제는 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함되며, 바람직하게는 0.5 내지 3 중량%로 포함된다. 상기 광라디컬 발생제가 0.1 중량% 미만으로 포함되면 감도의 저하로 제조 공정시간이 길어지고, 제조된 입체 조형물의 강도가 저하되는 문제가 있고, 5 중량%를 초과하여 포함되면 감도는 증가되나, 가격적으로 고가인 개시제의 과량 사용에 의한 비용 문제가 발생한다. 또한, 광라디컬 발생제는 경화성 물질이 아니므로, 오히려 입체 조형물의 기계적 강도의 저하를 유발할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물에 포함되는 열라디컬 발생제는 열을 흡수하면 분해되어 라디칼을 발생하는 화합물을 의미한다.
- [0050] 상기 열라디컬 발생제는 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니나, 퍼옥사이드(peroxide)계 화합물 또는 아조(azo)계 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 퍼옥사이드계 화합물은 구체적으로 예를 들어, 테트라메틸부틸퍼옥시 네오데카노에이트(ex. Perocta ND, NOF사(제)), 비스(4-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트(ex. Peroyl TCP, NOF사(제)), 디(2-에틸헥실)퍼옥시카보네이트, 부틸퍼옥시 네오데카노에이트(ex. Perbutyl ND, NOF사(제)), 디프로필 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl NPP, NOF사(제)), 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl IPP, NOF사(제)), 디에톡시에틸 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl EEP, NOF사(제)), 디에톡시헥실퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl OEP, NOF사(제)), 헥실 퍼옥시 디카보네이트(ex. Perhexyl ND, NOF사(제)), 디메톡시부틸 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl MBP, NOF사(제)), 비스(3-메톡시-3-메톡시부틸) 퍼옥시 디카보네이트(ex. Peroyl SOP, NOF사(제)), 디부틸 퍼옥시 디카보네이트, 디세틸(dicetyl)퍼옥시 디카보네이트, 디미리스틸(dimyristyl) 퍼옥시 디카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시피발레이트(peroxypivalate), 헥실 퍼옥시 피발레이트(ex. Perhexyl PV, NOF사(제)), 부틸 퍼옥시 피발레이트(ex. Perbutyl, NOF사(제)), 트리메틸 헥사노일 퍼옥사이드(ex. Peroyl 355, NOF사(제)), 디메틸 히드록시 부틸 퍼옥시 네오 데카노에이트(ex. Luperox 610M75, Atofina(제)), 아밀 퍼옥시 네오 데카노에이트(ex. Luperox 546M75, Atofina(제)), 부틸 퍼옥시 네오 데카노에이트(ex. Luperox 10M75, Atofina(제)), t-부틸퍼옥시네오헵타노에이트, 아밀퍼옥시 피발레이트(pivalate), t-부틸퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트,라우릴 퍼옥사이드, 디라우로일(dilauroyl) 퍼옥사이드, 디데카노일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드 및 디벤조일 퍼옥사이드 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 아조계 화합물은 구체적으로 예를 들어, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 상기 열라디컬 발생제는 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 10 중량%로 포함되며, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%로 포함된다. 상기 열라디컬 발생제가 0.1 중량% 미만으로 포함되면 라디컬 개시반응이 충분히 일어나기 어려우며, 10 중량%를 초과하면 미반응한 열라디컬 발생제에 의하여 기계적 물성이 저하되거나, 지나친 가교의 발생으로 형태 변형의 우려가 있다.
- [0054] 본 발명에서는 조성물 성분 중 하나로 열라디컬 발생제를 포함함으로써, 열경화시, 열라디컬 발생제에 의하여 광경화시 제조된 수지의 3차 탄소에 라디칼이 발생되며, 상기 라디칼 간의 반응으로 인하여 상기 수지의 가교가 일어나 가교밀도가 증가하게 된다. 따라서, 열라디컬 발생제로 인하여 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 특성으로 인하여 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물의 광경화 및 열경화 이외의 추가적

인 공정 없이 곧바로 전자 장치 등의 부품으로 사용할 수 있다.

- [0056] 또한, 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물은 추가로 입자를 포함시켜, 내충격성 및 파괴인성 등의 기계적 강도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0057] 상기 입자의 크기는 전자현미경법으로 측정한 수평균입자직경이 10 내지 1000nm 이며, 형상은 특히 한정되지 않으나, 구체적으로 예를 들어 구형, 침상 및 플레이크상 모두 해당될 수 있다.
- [0058] 상기 입자 성분은 실리카 입자 등의 금속 산화물, 금속, 금속염 등의 입자일 수 있으며, 구체적으로 예를 들어, 실리카 입자(바람직하게는 원통형 또는 구형의 실리카 입자), 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(Polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS), 탈크(talc), 유리 분말, 알루미나, 알루미나 수화물, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 황산바륨, 황산칼슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 실리케이트 광물, 구조토, 실리카 모래, 실리카 분말, 산화티탄, 알루미늄 분말, 청동 분말, 아연 분말, 구리 분말, 납 분말, 금 분말, 은 분진, 유리 섬유, 티탄 산 칼륨 휘스커(whisker), 탄소 휘스커, 사파이어 휘스커, 베릴리아(beryllia) 휘스커, 탄화붕소 휘스커, 탄화규소 휘스커, 질화규소 휘스커, 유리 비드, 중공 유리 비드, 산화금속 및 티탄칼륨 휘스커혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 입자는 본 발명의 효과를 망가뜨리지 않는 범위 내로 포함될 수 있으며, 보다 자세하게는 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물 총 중량에 대하여 5 내지 50 중량%로 포함되며, 바람직하게는 5 내지 20 중량%로 포함된다. 상기 입자가 5 중량% 미만으로 포함되면 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물의 기계적 및 열적 특성의 향상이 부족하고, 50 중량%를 초과하면 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 조성물이 균일하지 않으며, 점도가 높아져 다층 구조물을 균일하게 제작할 수 없는 문제점이 발생한다.
- [0060] 본 발명의 입체 조형용 광경화성 수지 조성물에는, 본 발명의 목적 및 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서, 그 밖의 임의적 성분으로서 다양한 첨가제를 포함할 수 있으며, 사용될 수 있는 첨가제로는 용매, 중합 금지제, 레벨링제, 계면활성제, 가소제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 난연제, 난연조제, 충전제, 안료 및 염료 등의 각종 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 입체 조형용 광경화성 수지 조성물은 광을 조사하여 특정 부분을 경화시킨 후, 경화층 위에 다시 상기 입체 조형용 광경화성 수지 조성물을 적층하고 광경화하는 과정을 반복하여 입체 형상의 조형물을 얻을 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 광경화 과정을 반복한 입체 형상의 조형물은 복사선의 조사등의 방법으로 약 50℃의 온도로 열경화를 시켜 최종적으로 입체 조형물을 얻을 수 있다.
- [0063] 보다 자세하게는 스테레오리소그래피 장치로 3차원 입체 조형물을 제조하기 위해 사용되는 일반적인 절차는 다음과 같다. 입체 조형용 광경화성 수지 조성물의 표면 전체 또는 예정된 패턴에 UV/vis 광원을 조사하여, 원하는 두께의 층을 조사된 영역에서 경화시키고, 입체 조형용 광경화성 수지 조성물의 새로운 층을 상기 경화된 층 위에 형성시킨다. 또한, 새로운 층을 표면 전체 또는 예정된 패턴에 UV/vis 광원을 조사하여 새롭게 경화된 층을 경화된 층 상부에 접착시킨다. 상기 동일한 과정으로 층 형성 및 광 조사를 하여 층을 순차적으로 형성 및 적층한다. 최종 적층이 완료된 3차원 입체 조형물의 표면에 부착되는 입체 조형용 광경화성 수지 조성물은 세정 또는 기타 기법에 의해 제거한다. 그 후, 광경화로 제조된 3차원 입체 조형물은 UV 램프 광으로 가열되어 후속 공정인 열경화를 진행 시킨다. UV 램프 광으로 조사시, 미경화 광경화 성분의 추가 광경화 및 자외선과 동시에 조사되는 적외선에 의해서 가열되어 온도가 상승된다.
- [0064] 상기 방식으로 수득된 3차원 입체 조형물은 굴곡 탄성을 및 내충격성 등 높은 기계적 특성을 갖는다.
- [0065] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명의 범위 내에서 당업자에 의해 적절히 수정, 변경될 수 있다.

<입체 조형용 광경화성 수지 조성물의 제조>

실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2.

하기 표 1의 조성으로 실시예 및 비교예의 입체 조형용 광경화성 수지 조성물을 제조하였다.

표 1

(단위 : 중량%)

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
광라디컬 발생제	광라디컬 발생제 1	1	1	-	1	2	-
	광라디컬 발생제 2	-	-	1	-	-	2
열라디컬 발생제	열라디컬 발생제 1	1	-	1	-	-	-
	열라디컬 발생제 2	-	1	-	1	-	-
단관능 (메타)아크릴 단량체		18	18	18	-	-	-
2관능 (메타)아크릴 단량체		50	50	50	68	68	68
3관능 이상 (메타)아크릴 단량체		30	30	30	30	30	30

광라디컬 발생제 1 : 디에톡시아세토페논 (TCI사)

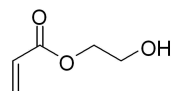
광라디컬 발생제 2 : 옥심-01 (시바사)

열라디컬 발생제 1 : 벤조일퍼옥사이드(BPO)

열라디컬 발생제 2 : Azobisisobutyronitrile(AIBN)

단관능 (메타)아크릴 단량체 :

[화학식 1]



2관능 (메타)아크릴 단량체 : 비스페놀A 디아크릴레이트 (TCI사)

3관능 이상 (메타)아크릴 단량체 : 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TCI사)

실험예 1. 입체 조형물의 내열 질량 감소율 및 열변형온도 측정

초고속 광조형 시스템 SOLIFORM 500B(Teijin Seiki Co., Ltd)을 사용하여 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 입체 조형용 광경화성 수지 조성물을 상기 각각의 조성물의 표면에서 1000mW(파장 355nm)의 레이저 출력 및 적산광량 150mJ/cm²의 조건 하에서 0.1mm층 두께로 광학적 입체 조형을 반복적으로 수행한 뒤, 60℃에서 5시간 방치하여 시편을 제조하였다.

1. 내열 질량 감소율

상기 수득된 시편의 초기 질량을 측정하였다. 그 후, 상기 경화층을 150℃에서 100시간 동안 방치한 후, 상기 경화층의 질량(내열 평가 후의 질량)을 측정하여 하기 수학적 1에 따라 질량 감소율을 구하였다.

[수학적 1]

[0084] $[(\text{초기질량}-\text{내열 평가 후 질량})/\text{초기질량}]\times 100]$

[0085] 2. 열변형 온도

[0086] 상기 각각의 시편(JIS K-7171에 준거한 바 형상)에 HDT 테스터 3M-2(Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)를 사용하여 0.45MPa의 하중을 가하고, JIS K-7207(B법)에 준거하여, 시편의 열변형 온도를 측정하였다.

[0087] 상기 내열 질량 감소율 및 열변형 온도를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2
질량 감소율	2.1	2.3	2.2	2.3	4.1	4.2
열변형 온도 (°C) (0.45MPa부하)	63	60	62	61	52	51

[0089] 상기 표 2의 결과에서, 실시예 1 내지 4의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물로 제조된 입체 조형물은 비교예 1 내지 2의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물로 제조된 입체 조형물에 비하여 질량 감소율이 월등히 작고, 열변형 온도가 높아 내열성이 우수한 3차원 입체 조형물이라는 것을 알 수 있었다.

[0090] 열라디컬 발생제를 포함하지 않는 비교예 1 및 2의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물로 제조된 입체 조형물은 상기 실시예 1 내지 4의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물로 제조된 입체 조형물보다 질량 감소율 및 열변형 온도가 현저히 좋지 않은 결과를 보였다.

[0091] 따라서, 열라디컬 발생제를 포함하는 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물로 제조된 입체 조형물은 열적으로 안정하다는 것을 실험을 통하여 알 수 있었다.

[0092] 실험예 2. 입체 조형용 광경화성 수지 조성물의 기계적 강도 측정

[0093] 1. 인장 시험

[0094] 상기 각각의 시편(JIS K-7113에 준거한 덤벨 형상)을 UTM 5567(INSTRON Corporation)를 사용하여 JIS K-7113에 따라 각각의 시편의 인장 강도 및 인장 탄성율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0095] 2. 아이조도 충격강도

[0096] 상기 각각의 시편(JIS K-7110에 준거한 바 형상)을 아이조도 충격강도 측정기 DG-1B2(Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)를 사용하여 각각의 시편의 아이조도 충격강도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2
인장 강도(MPa)	64	60	63	60	52	51
인장탄성률 (MPa)	2690	2540	2630	2610	2230	2180
아이조도 충격 강도(J/cm, notched)	52	49	50	50	42	41

- [0098] 상기 표 3의 결과에서, 실시예 1 내지 4의 열라디컬 발생제를 포함하는 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물로 제조된 입체 조형물은 높은 인장강도, 인장탄성률 및 아이조도 충격강도를 나타내어 강성 및 인성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.
- [0099] 한편, 열라디컬 발생제를 포함하지 않는 비교예 1 및 2의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물로 제조된 입체 조형물은 실시예 1 내지 4보다 낮은 인장강도, 인장 탄성률 및 아이조도 충격강도를 보였으며, 이를 통하여 낮은 강성 및 인성을 갖는 것을 알 수 있었다.
- [0100] 상기 결과를 통하여, 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물로 열라디컬 발생제를 포함하면, 광경화시 제조된 수지의 3차 탄소에 라디칼이 생성되어, 상기 라디칼 간의 반응으로 수지의 가교가 형성되어 수지 간의 가교밀도가 향상되어, 제조된 입체 조형물의 기계적 특성이 우수해 진다는 것을 실험을 통하여 알 수 있었다.
- [0101] 따라서, 상기 실험예 1 및 실험예 2의 결과를 통하여, 본 발명의 입체 조형용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물은 가교제를 포함함으로써, 매우 우수한 열적 안정성 및 기계적 강도를 나타내는 효과를 가질 수 있다.