



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0132012
(43) 공개일자 2017년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 67/00 (2017.01) *B33Y 70/00* (2015.01)
C08J 3/12 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
B29K 79/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B29C 64/141 (2017.08)
B33Y 70/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0062947
(22) 출원일자 2016년05월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
(주)상아프론테크
인천광역시 남동구 남동대로369번길 18 (남촌동)

(72) 발명자
정지홍
인천광역시 연수구 아트센터대로97번길 30, 1601동 1404호 (송도동, 더샵 그린워크1차)

고승오
인천광역시 남동구 남동대로369번길 18 (남촌동)

최종만
경기도 안양시 동안구 임곡로 43, 114동 1303호 (비산동, 임곡주공아파트)

(74) 대리인
특허법인이름리온

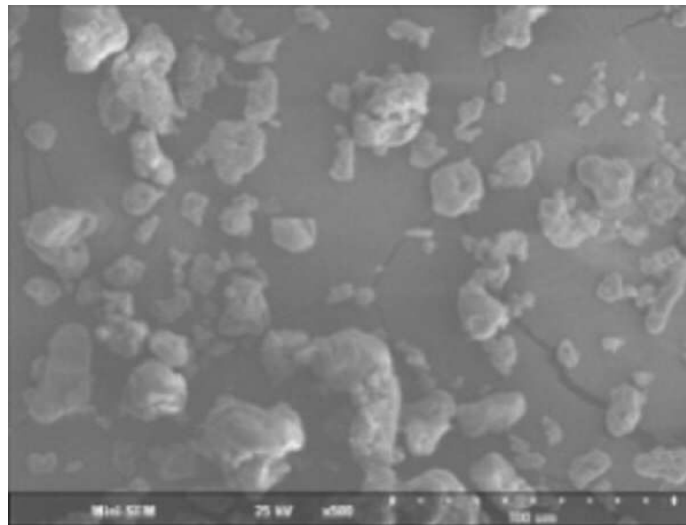
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **SLS-3D 프린터용 PI 분말 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 SLS-3D 프린터용 PI 분말 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 좀 더 구체적으로 설명하면, 기존에 SLS-3D 프린팅 소재로 적용하기 어려웠던 PI 소재의 결정성을 낮추고 이미드화도를 조절하여 SLS-3D 프린팅 소재로 적용이 가능케한 SLS-3D 프린터용 PI 분말 및 이를 상업적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 3/12 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

B29K 2079/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10051680

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업소재핵심기술개발

연구과제명 3D 프린팅용 친환경 고강도 고분자 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)삼양사 중앙연구소

연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31

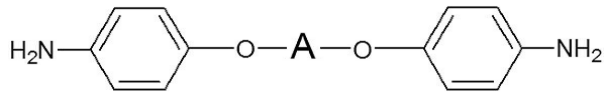
명세서

청구범위

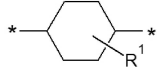
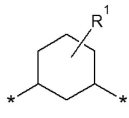
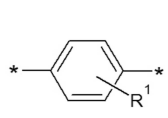
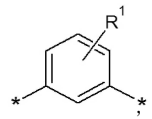
청구항 1

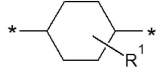
하기 화학식 1로 표시되는 디아민 및 하기 화학식 2로 표시되는 산무수물을 중합반응시킨 폴리아미산 수지가 이 미드화된 폴리이미드 분말을 포함하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말;

[화학식 1]

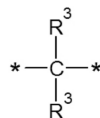
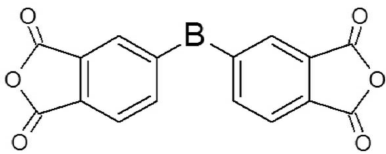


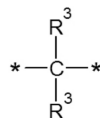
화학식 1에 있어서, A는 C1 ~ C5의 직쇄형 알킬렌기, C3 ~ C5의 분쇄형 알킬렌기,



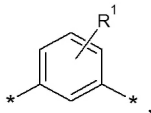
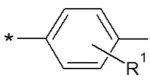
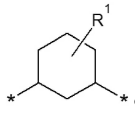
또는  이며, 상기 R¹은 수소원자, C1 ~ C3의 알킬기, -OH 또는 -COOR²이고, R²는 수소원자 또는 C1 ~ C3의 알킬기이며,

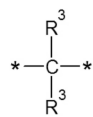
[화학식 2]

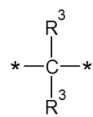


화학식 2에 있어서, B는 산소원자 또는  이고, R³는 수소원자, 메틸기, -CH₂F, -CHF₂ 또는 -CF₃이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 1의 A는 ,  또는  이고, R¹은 수소원자 또는 COOR²이고, R²는 수소원자 또는 C1 ~ C2의 알킬기이며,



화학식 2의 B는 산소원자 또는  이고, R³는 CH₂F, -CHF₂ 또는 -CF₃인 것을 특징으로 하는 포함하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말;

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리아미산 수지는 고형분 함량이 18 ~ 25 중량%인 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용

PI 분말.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 디아민 및 산무수물은 1 : 1 ~ 1.4 몰비로 포함하는 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리아미드는 이미드화도 50% ~ 85%인 무정형 구조의 폴리아미드인 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 분말은 크기가 0.1 μm ~ 200 μm 인 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 폴리아미드 분말은 입자 분포도가 D10이 10 μm ~ 20 μm 이고, D50이 20 μm ~ 40 μm 이며, D90이 40 ~ 60 μm 인 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 분말은 녹는점(T_m)이 310 $^{\circ}\text{C}$ ~ 350 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 열분해온도($T_{d,5\%}$)가 570 $^{\circ}\text{C}$ ~ 590 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 분말은 겉보기밀도(Apparent density)가 0.300 이상이고, 탭 밀도(tap density)가 0.400 이상인 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말.

청구항 10

용매에 하기 화학식 1로 표시되는 디아민 및 하기 화학식 2로 표시되는 산무수물을 중합반응시켜서 폴리아믹산 수지를 제조하는 1단계;

폴리아믹산 수지를 숙성시키는 2단계;

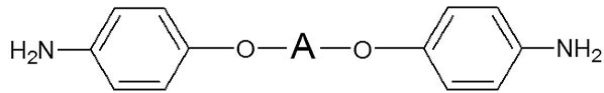
숙성된 폴리아믹산 수지를 이미드화 반응을 수행하여 폴리아미드 고형체를 제조하는 3단계;

폴리아미드 고형체를 세척하여 미반응 단량체 및 불순물을 제거하는 4단계;

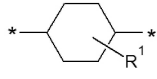
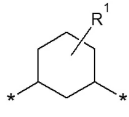
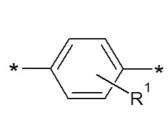
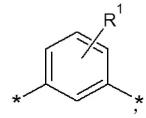
세척한 폴리아미드 고형체를 열처리하여 용매를 제거하는 5단계; 및

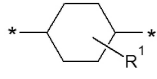
열처리한 폴리아미드 고형체를 분쇄시켜서 분말화시키는 6단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말의 제조방법;

[화학식 1]

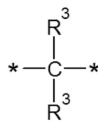
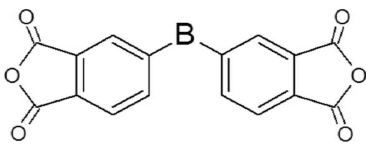


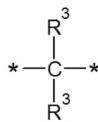
화학식 1에 있어서, A는 C1 ~ C5의 직쇄형 알킬렌기, C3 ~ C5의 분쇄형 알킬렌기,



또는  이며, 상기 R¹은 수소원자, C1 ~ C3의 알킬기, -OH 또는 -COOR²이고, R²는 수소원자 또는 C1 ~ C3의 알킬기이며,

[화학식 2]



화학식 2에 있어서, B는 산소원자 또는  이고, R³는 수소원자, 메틸기, -CH₂F, -CHF₂ 또는 -CF₃이다.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 용매는 NMP(N-methylpyrrolidone), NEP(N-ethylpyrrolidone), DMAc(Dimethylacetamide), 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드(3-Methoxy-N,N-Dimethylpropionamide) 또는 3-부톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드(3-butoxy-N,N-Dimethylpropionamide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 2단계의 숙성은 130℃ ~ 150℃ 하에서 1시간 ~ 3시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 3단계의 이미드화 반응은 180℃ ~ 210℃ 하에서 1시간 ~ 3시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 5단계의 열처리는 220℃ ~ 250℃ 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 6단계의 분말화는 ACM(Air Classifying Mill), HSM(High Speed Mill) 또는 TAM(Tubo Air Mill)로 수행하는 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 1단계의 폴리아미드 수지는 고휘분 함량이 18 ~ 25 중량%이고,

6단계의 분말화된 폴리이미드는 이미드화도 50% ~ 85%인 무정형 구조의 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 SLS-3D 프린터용 PI 분말의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 SLS(Selective laser sintering) 3D 인쇄에 사용되는 소재로서, 폴리이미드(PI) 기반의 SLS-3D 프린터용 분말 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 3D 프린터의 활용가능성에 관심이 크게 늘고 있는데, 3D 프린터는 1984년 최초로 개발된 이래 현재에는 제품 모형에서부터 시제품까지 계속적으로 그 활용 범위가 증대하고 있다. 최근 들어, 미국을 비롯한 국가들에서 제조업의 글로벌 메가트렌드를 이끌 생산기술로 3D 프린팅(printing)을 발표하면서 3D 프린팅의 맞춤형 다품종 소량생산의 특징이 크게 주목 받고 있으며, 단순한 제조 공정을 뛰어 넘어 스포츠, 문화, 생명, 나노과학 등과의 융합기술이 이루어져, 보석류, 완구류, 패션 및 엔터테인먼트 산업과 기술적 난이도가 높은 자동차, 항공, 우주, 방위산업 및 의료기기 등 다양한 산업 분야에서 제품 개발에 활용되고 있다. 또한, 전 세계적으로 양분하고 있는 스트라타시스(stratasys)사의 원천기술 특허가 2014년 2월 만료되면서, 영국의 랩랩(RepRap)와 같은 오픈소스 프로젝트가 시작되었으며, 프린터 제작을 위한 중요한 기술적 자료들이 인터넷에 공유되면서 폭발적으로 이 분야가 활성화되고 있다.

[0004] 이와 같은 3D 프린터는 조형 방식에 따라 고체 기반의 압출적층인 FDM(fused deposition modeling), 파우더 기반의 SLS(Selective laser sintering), 3DP(Powder bed and inkjet head printing), EBM(Electron beam melting), 광경화성 액체 기반의 SLA(Stereolithography), DLP(Digital light processing), Polyjet(Photopolymer jetting), 라미네이트 방식의 LOM(Laminated object manufacturing)으로 크게 나뉘며, 이들 프린터를 이용하여 응용분야를 확장하기 위해서 프린팅에 사용되는 필라멘트, 파우더, 액체수지 등의 소재가 매우 중요한 역할을 한다.

[0005] 파우더 기반의 SLS 프린팅은 광 빔(방향성 에너지 빔, 예를 들어 레이저)을 분말층의 미리 정해진 부분상에 조사하여 소결층을 반복적으로 형성시켜서 3차원 형상의 조형물을 제조하는 방법이며, 형성된 조형물 내에 많은 공간(구멍)을 갖는 상태 및/또는 금속 조성물이 실질적으로 완전히 용해되고 고형화된 상태, 즉 광 빔의 에너지 밀도를 조절하여 대략 100%의 밀도(소결밀도)를 가지는 상태를 포함하는 다양한 상태의 조형물을 얻는 것이 가능한 3D 프린팅 방식이다.

[0006] SLS-3D 프린팅 소재로서, 금속 분말, 고분자 분말 등 다양한 소재가 사용되고 있으며, 최근 슈퍼플라스틱 소재인 폴리이미드를 3D프린팅 소재로 적용하는 경우가 있다. 그러나, 폴리이미드를 SLS-3D 프린팅 소재로 적용한 제품은 아직 선보이지 못하고 있는 실정인데, 이는 폴리아미드 및/또는 폴리이미드 파우더는 용융흐름성이 좋지 않아서 가공성이 낮고, 성형물의 낮은 강도로 인해 고강도 부품 제조가 불가능하여 SLS-3D 인쇄가 제한적이고, 낮은 팩킹 밀도(Packing density)로 인해 원재료 물성 구현이 어려운 문제가 있기 때문이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 2002-0087250호 (공개일 2002.11.22)

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) S.Koskins, 3D printing for artists, desiners and makers, Bloomsbury, 2013.

발명의 내용

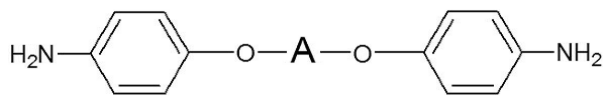
해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들은 오랜 연구 끝에 폴리이미드의 결정성을 낮추거나 없애고, 폴리이미드의 이미드화도를 조절하면 SLS-3D 프린팅시, 폴리이미드 분말의 적정 용융 흐름성을 확보 및 소재의 팩킹 밀도를 확보할 수 있고, 폴리아미드산이 폴리이미드로 전환시 발생하는 수분 제거를 위해 상용성이 다른 m-크레졸 등의 용매를 혼합 사용하지 않아도 됨을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다. 즉, 본 발명은 SLS-3D 프린터용 소재로 적용이 가능한 폴리이미드 분말 및 이를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

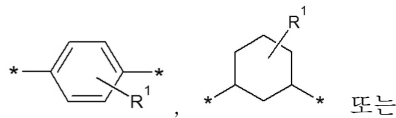
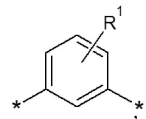
[0012] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 SLS-3D 프린터용 소재는 하기 화학식 1로 표시되는 디아민 및 하기 화학식 2로 표시되는 산무수물을 중합반응시킨 폴리이미드 수지가 이미드화된 폴리이미드 분말이다

[0013] [화학식 1]



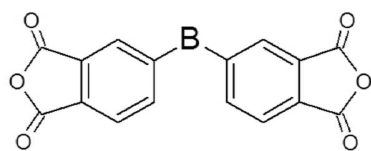
[0014]

[0015] 화학식 1에 있어서, A는 C1 ~ C5의 직쇄형 알킬렌기, C3 ~ C5의 분쇄형 알킬렌기,

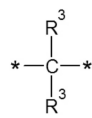


상기 R¹은 수소원자, C1 ~ C3의 알킬기, -OH 또는 -COOR²이고, R²는 수소원자 또는 C1 ~ C3의 알킬기이며,

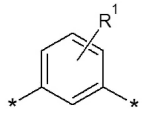
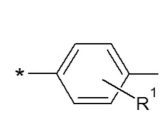
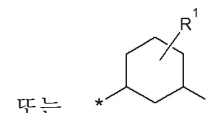
[0016] [화학식 2]



[0017]

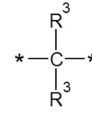


[0018] 화학식 2에 있어서, B는 산소원자 또는 R³ 이고, R³는 수소원자, 메틸기, -CH₂F, -CHF₂ 또는 -CF₃이다.

[0019] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 화학식 1의 A는 ,  또는 이고,

R¹은 수소원자 또는 COOR²이고, R²는 수소원자 또는 C1 ~ C2의 알킬기일 수 있다.

[0020] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 화학식 2의 B는 산소원자 또는 -CF₃일 수 있다.



이고, R³는 CH₂F, -CHF₂ 또는

[0021] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 폴리아믹산 수지는 상기 디아민 및 산무수물은 1 : 1 ~ 1.4 몰비로 중합반응시킨 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 폴리아믹산 수지는 고형분 함량이 18 ~ 25 중량%일 수 있다.

[0023] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 폴리이미드는 무정형 구조의 폴리이미드이고, 이미드화도가 50% ~ 85%일 수 있다.

[0024] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 폴리이미드 분말은 크기가 0.1 μm ~ 200 μm인 입자(분말)를 포함할 수 있다.

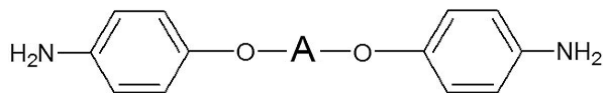
[0025] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 폴리이미드 분말은 입자 분포도가 D10이 10 μm ~ 20 μm이고, D50이 20 μm ~ 40 μm이며, D90이 40 ~ 60 μm일 수 있다.

[0026] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 폴리이미드 분말은 녹는점(T_m)이 310 °C ~ 350 °C이고, 열분해온도(T_d 5중량%)가 570 °C ~ 590 °C일 수 있다.

[0027] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 폴리이미드 분말은 겉보기밀도(Apparent density)가 0.300 이상이고, 탭 밀도(tap density)가 0.400 이상일 수 있다.

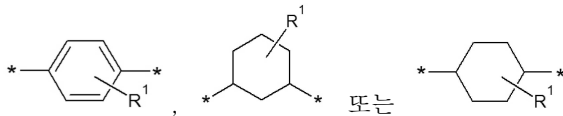
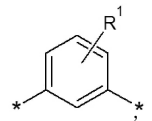
[0029] 본 발명의 다른 목적은 앞서 설명한 SLS-3D 프린터용 소재인 폴리이미드 분말을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 용매에 하기 화학식 1로 표시되는 디아민 및 하기 화학식 2로 표시되는 산무수물을 중합반응시켜서 폴리아믹산 수지를 제조하는 1단계; 폴리아믹산 수지를 숙성시키는 2단계; 숙성된 폴리아믹산 수지를 이미드화 반응을 수행하여 폴리이미드 고형체를 제조하는 3단계; 폴리이미드 고형체를 세척하여 미반응 단량체 및 불순물을 제거하는 4단계; 세척한 폴리이미드 고형체를 열처리하여 용매를 제거하는 5단계; 열처리한 폴리이미드 고형체를 분쇄시켜서 분말화시키는 6단계;를 포함하는 공정을 수행하여 제조할 수 있다.

[0030] [화학식 1]



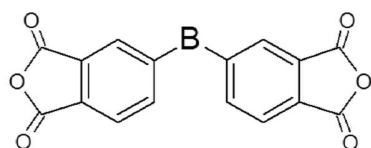
[0031]

[0032] 화학식 1에 있어서, A는 C1 ~ C5의 직쇄형 알킬렌기, C3 ~ C5의 분쇄형 알킬렌기,

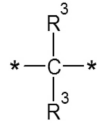


또는 이며, 상기 R¹은 수소원자, C1 ~ C3의 알킬기, -OH 또는 -COOR²이고, R²는 수소원자 또는 C1 ~ C3의 알킬기이며,

[0033] [화학식 2]



[0034]



- [0035] 화학식 2에 있어서, B는 산소원자 또는 $\begin{array}{c} R^3 \\ | \\ * - C - * \\ | \\ R^3 \end{array}$ 이고, R³는 수소원자, 메틸기, -CH₂F, -CHF₂ 또는 -CF₃이다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 1단계의 용매는 NMP(N-methylpyrrolidone), NEP(N-ethylpyrrolidone), DMAc(Dimethylacetamide), 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드(3-Methoxy-N,N-Dimethylpropionamide) 또는 3-부톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드(3-butoxy-N,N-Dimethylpropionamide)를 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 1단계의 상기 폴리아미드 수지는 상기 디아민 및 산무수물은 1 : 1 ~ 1.4 몰 비로 중합반응시킨 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 상기 1단계의 폴리아미드 수지는 고형분 함량이 18 ~ 25 중량%일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 2단계의 숙성은 130℃ ~ 150℃ 하에서 1시간 ~ 3시간 동안 수행할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 3단계의 이미드화 반응은 180℃ ~ 210℃ 하에서 1시간 ~ 3시간 동안 수행할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 5단계의 열처리는 220℃ ~ 250℃ 하에서 수행할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 6단계의 분말화는 ACM(Air Classifying Mill), HSM(High Speed Mill) 또는 TAM(Tubo Air Mill)로 수행할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 6단계의 분말화된 폴리이미드는 이미드화도가 50% ~ 85%인 무정형 구조의 폴리이미드일 수 있다.

발명의 효과

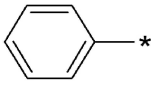
- [0045] 본 발명의 SLS-3D 프린터용 소재인 폴리이미드 분말 제조방법은 폴리이미드 분말 제조시, 이미드화 공정에서 발생하는 수분제거를 위한 m-크레졸 등의 상용성을 저해하는 용매를 사용하지 않으며, 이렇게 제조된 폴리이미드 분말은 결정성이 낮기 때문에 용융흐름성 및 용융가공성이 우수하며, 또한, 본 발명의 폴리이미드 분말은 최적의 이미드화도를 가져서 SLS 3D 프린팅(printing)시 발생하는 보이드(void)발생을 최소화 및/또는 방지할 수 있으며, 높은 겉보기밀도 및 탭 밀도를 가져서 우수한 팩킹성(packing)성을 가지는 바, 고강도 및 고내열성의 프린팅 성형물을 제공할 수 있는 발명이다.

도면의 간단한 설명

- [0047] 도 1은 실시예 1에서 제조한 PI 분말의 주사전자현미경 측정 사진이다.
- 도 2는 비교예 1에서 제조한 PI 분말의 주사전자현미경 측정 사진이다.
- 도 3은 비교예 2에서 제조한 PI 분말의 주사전자현미경 측정 사진이다.
- 도 4는 비교예 3에서 제조한 PI 분말의 주사전자현미경 측정 사진이다.
- 도 5는 실험예 5에서 측정된 실시예 1과 비교예 2의 XRD 측정 결과이다.
- 도 6은 실험예 6에서 측정된 실시예 1과 비교예 2의 이미드화도 평가결과이다.
- 도 7a는 제조예 1에서 제조한 SLS-3D 프린팅 성형물 사진이고, 도 7b는 비교제조예 1에서 제조한 SLS-3D 프린팅 성형물 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

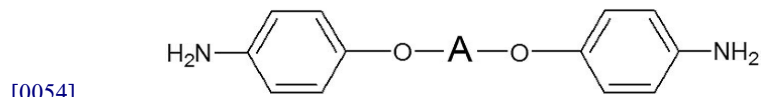
- [0048] 본 발명에서 사용하는 용어인 "C1", "C2" 등은 탄소수를 의미하는 것으로서, 예를 들어 "C1 ~ C5의 알킬기"는 탄소수 1 ~ 5의 알킬기를 의미한다.

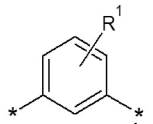
[0049] 또한, 본 발명에서 ""로 표현된 화학식에서 "*"표시는 치환기가 연결되는 부위를 의미한다.

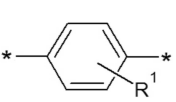
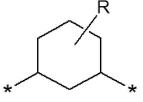
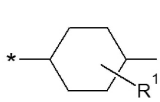
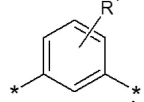
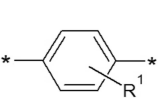
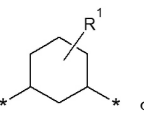
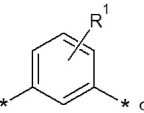
[0051] 이하에서는 본 발명의 SLS-3D 프린터용 PI 분말을 더욱 구체적으로 설명을 한다.

[0052] 본 발명의 SLS-3D 프린터용 PI 분말은 용매에 하기 화학식 1로 표시되는 디아민 및 하기 화학식 2로 표시되는 산무수물을 중합반응시켜서 폴리아믹산 수지를 제조하는 1단계; 폴리아믹산 수지를 숙성시키는 2단계; 숙성된 폴리아믹산 수지를 이미드화 반응을 수행하여 폴리이미드 고형체를 제조하는 3단계; 폴리이미드 고형체를 세척하여 미반응 단량체 및 불순물을 제거하는 4단계; 세척한 폴리이미드 고형체를 열처리하여 용매를 제거하는 5단계; 및 열처리한 폴리이미드 고형체를 분쇄시켜서 분말화시키는 6단계;를 포함하는 공정을 수행하여 제조할 수 있다.

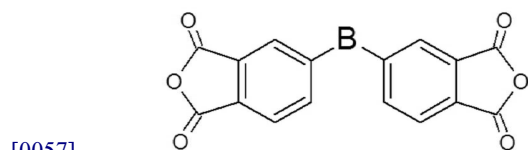
[0053] [화학식 1]

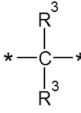


[0055] 상기 화학식 1에 있어서, A는 C1 ~ C5의 직쇄형 알킬렌기, C3 ~ C5의 분쇄형 알킬렌기,  ,

 ,  또는  이며, 바람직하게는  또는  또는  이고, 더욱 바람직하게는  이다. 그리고, 화학식 1의 상기 R¹은 수소원자, C1 ~ C3의 알킬기, -OH 또는 -COOR²이고, 바람직하게는 수소원자 또는 COOR²이고, 더욱 바람직하게는 수소원자이다. 또한, 상기 R²는 수소원자 또는 C1 ~ C3의 알킬기이며, 바람직하게는 수소원자이다.

[0056] [화학식 2]



[0058] 상기 화학식 2에 있어서, B는 산소원자 또는  이고, 바람직하게는 산소원자이다. 그리고, R³는 -CHF₂ 또는 -CF₃이다.

[0060] 1단계는 폴리아믹산을 합성하는 단계로서, 상기 용매는 NMP(N-methylpyrrolidone), NEP(N-ethylpyrrolidone), DMAc(Dimethylacetamide), 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드(3-Methoxy-N,N-Dimethylpropionamide) 또는 3-부톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드(3-butoxy-N,N-Dimethylpropionamide)를, 바람직하게는 NMP, Mac, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드 또는 3-부톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드를 사용하는 것이 좋다.

[0061] 그리고, 1단계의 중합반응은 상기 디아민을 용매에 투입한 후, 상기 산무수물을 온도 15°C ~ 35°C 하에서, 바람

직하계는 18℃ ~ 30℃ 하에서 분할 투입 및 중합반응 수행하여 폴리아믹산 수지를 제조할 수 있다.

- [0062] 이때, 상기 디아민 및 산무수물의 사용량은 1 : 1 ~ 1.4 몰비, 바람직하게는 1 : 1 ~ 1.2 몰비로 사용 및 중합 반응을 시키는 것이 좋으며, 산무수물 사용량이 1 몰비 미만이면 중합반응물의 중량평균분자량이 너무 낮아서 이미드화 반응 시 이미드화율이 50% 이하로 저하되는 문제가 있을 수 있고, 1.4 몰비를 초과하여 사용하는 것은 미반응 산무수물이 과도하게 발생하므로 상기 범위 내로 디아민 및 산무수물을 사용 및 중합반응시키는 것이 좋다.
- [0063] 이렇게 제조된 폴리아믹산 수지는 고형분 함량이 18 ~ 25 중량%, 바람직하게는 18 ~ 23 중량%로 포함할 수 있다.
- [0065] 2단계는 1단계에서 제조한 폴리아믹산 수지를 이미드화 하기 위하여 숙성시키는 단계로서, 1단계에서 제조한 폴리아믹산 수지를 130℃ ~ 150℃, 바람직하게는 135℃ ~ 145℃ 하에서 1시간 ~ 3시간 동안 방치하여 숙성시킬 수 있다. 이때, 숙성 온도가 130℃ 미만이면 이미드화율이 감소하는 문제가 있을 수 있고, 숙성 온도가 150℃를 초과하면 고형화 현상이 발생하는 문제가 있을 수 있으므로 상기 온도 범위 하에서 숙성을 수행하는 것이 좋다.
- [0067] 3단계는 숙성시킨 폴리아믹산 수지를 이미드화 반응시켜서 폴리이미드 고형체를 제조하는 공정으로서, 이미드화 반응은 180℃ ~ 210℃ 하에서, 바람직하게는 185℃ ~ 200℃ 하에서 1시간 ~ 3시간 동안 수행하는 것이 좋다. 이때, 이미드화 반응 온도가 180℃ 미만이면 이미드화 반응이 너무 오래 걸릴뿐만 아니라, 이미드화가 너무 적게 되어 폴리이미드 고형체의 이미드화가 너무 낮아서 반응 도중 고형화 되는 문제가 있을 수 있고, 210℃를 초과하면 이미드화가 너무 진행되어 폴리이미드 고형체의 이미드화가 너무 높아서 미반응 단량체의 탄화가 발생하는 문제가 있을 수 있다.
- [0069] 4단계는 3단계에서 제조한 폴리이미드 고형체의 미반응 단량체 및 불순물을 제거하는 단계로서, 당업계에서 사용하는 일반적인 세척 방법으로 수행할 수 있으며, 구체적인 일례를 들면, 폴리이미드 고형체를 아세톤에 침전시키고, 이를 꺼내서 세척을 수행할 수 있고, 이러한 작업을 여러 번 반복 수행하여 세척을 수행할 수 있다.
- [0071] 5단계는 용매에 잔존하는 세척액, 잔존 용매, 수분 등의 제거를 위해 열처리를 수행하는 공정으로서, 당업계에서 사용하는 일반적인 열건조처리 공정으로 수행할 수 있으며, 구체적인 일례를 들면, 세척한 폴리이미드 고형체를 220℃ ~ 250℃의 오븐에 투입하여 수행할 수 있다.
- [0073] 6단계는 5단계의 PI 고형체를 분말화시키는 공정으로서, 분말화 방법은 PI 고형체를 고르게 분쇄시킬 수 있는 방법이라면 특별히 한정하지 않으나, ACM(Air Classifying Mill), HSM(High Speed Mill) 또는 TAM(Tubo Air Mill)로 분쇄시켜서 분말화시키는 것이 바람직하다.
- [0075] 이렇게 분말화되어 제조한 본 발명의 SLS-3D 프린터용 PI 분말은 이미드화도가 50% ~ 85%, 바람직하게는 이미드화도가 54% ~ 80%인 무정형 구조의 폴리이미드로서, 반결정형 보다 강도가 다소 감소하나, 용융가공성이 매우 우수하다.
- [0076] 그리고, 본 발명의 SLS-3D 프린터용 PI 분말은 입자크기 0.1 μm ~ 200μm의 분말을 포함하고, 바람직하게는 입자크기 10 μm ~ 200μm의 분말을 포함하며, 더욱 바람직하게는 입자크기 10 μm ~ 100μm의 분말을 포함한다.
- [0077] 또한, 상기 SLS-3D 프린터용 PI 분말은 입자 분포도가 D10이 10μm ~ 20μm이고, D50이 20μm ~ 40μm이며, D90이 40 ~ 60μm일 수 있으며, 바람직하게는 입자 분포도가 D10이 11.5μm ~ 18μm이고, D50이 22μm ~ 35μm이며, D90이 37 ~ 60μm일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 입자 분포도가 D10이 12μm ~ 15μm이고, D50이 24μm ~ 30μm이며, D90이 38 ~ 50μm일 수 있다.
- [0078] 따라서, 입자 분포도가 좁으며, 입자형태가 구형에 가깝기 때문에 본 발명의 SLS-3D 프린터용 PI 분말은 높은

부피 밀도 및 탭 밀도를 가질 수 있다.

[0079] 구체적으로는 본 발명의 SLS-3D 프린터용 PI 분말은 부피밀도(bulk density)가 0.420 이상, 바람직하게는 0.425 ~ 0.480일 수 있다. 또한, 본 발명의 SLS-3D 프린터용 PI 분말은 탭 밀도(tap density)가 0.600 이상, 바람직하게는 0.620 ~ 0.690일 수 있다. 따라서, 본 발명의 SLS-3D 프린터용 PI 분말은 높은 부피 밀도 및 탭 밀도로 인해 팩킹성이 매우 우수하다.

[0081] 또한, 본 발명의 SLS-3D 프린터용 PI 분말은 녹는점(T_m)이 310°C ~ 350°C, 바람직하게는 315°C ~ 340°C일 수 있고, 열분해온도(T_d 5중량%)가 570°C ~ 590°C, 바람직하게는 575°C ~ 590°C일 수 있다.

[0082] 앞서 설명한 본 발명의 SLS-3D 프린터용 PI 분말을 이용하여 제조한 SLS-3D 프린터 성형물은 성형성이 우수하고, 3D 프린팅시 보이드 발생이 없거나, 거의 없기 때문에 인장강도 등의 기계적 물성이 매우 우수하다.

[0084] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0085] [실시예]

[0086] 실시예 1 : SLS-3D프린터용 PI 분말의 제조

[0087] 1L 이중자켓 반응조에 560g의 NMP와 하기 화학식 1-1로 표시되는 디아민 67.911을 넣고 20°C의 온도에서 150rpm의 속도로 30분간 교반 후, 하기 화학식 2-1로 표시되는 산무수물 72.907g을 3회 소분하여 투입하였다. 마지막 산무수물을 투입 후 3 시간 동안 교반을 진행하였으며, 이때 산무수물과 디아민의 몰비는 1.02 : 1였다.

[0088] 1L 비커형 반응조에 NMP 및 20 중량% 고형분으로 중합된 PAA(poly amic acid) 바니쉬를 넣은 후, 상온(24°C~25°C)에서 140°C까지 승온시킨 다음, 140°C에서 2시간 숙성시켰다. 숙성시키는 동안 PI 분말은 형성되지 않았다.

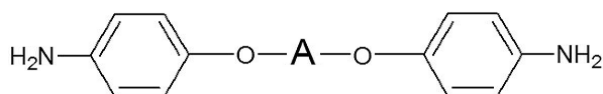
[0089] 다음으로, 이를 190°C까지 승온 후 190°C에서 2시간 동안 이미드화 반응시켰다.

[0090] 다음으로 이미드화 반응생성물을 3L의 아세톤(Acetone)에 침전시켰으며 6회 세척을 통해 미반응 단량체 및 불순물을 제거하여 PI 고형체를 얻었다.

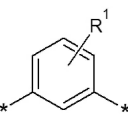
[0091] 다음으로, 상기 PI 고형체를 240°C에서 열처리하여 용매를 제거하였다.

[0092] 다음으로, 열처리한 PI 고형체를 ACM(Air Classifying Mill)로 밀 스피드(Mill Speed) 12,000rpm으로 20분간 분쇄를 수행하여 옅은 갈색의 PI 분말을 얻었다.

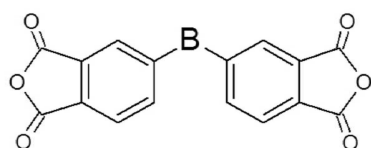
[0093] [화학식 1-1]



[0094]

[0095] 화학식 1-1에 있어서, A는  이며, 상기 R¹은 수소원자이다.

[0096] [화학식 2-1]



[0097]

[0098] 화학식 2에 있어서, B는 산소원자이다.

[0100] **비교예 1**

[0101] 1L 이중자켓 반응조에 560g의 NMP와 상기 실시예 1의 화학식 1-1로 표시되는 디아민 69.780g을 넣고 20℃의 온도에서 150rpm의 속도로 30분간 교반 후 BPDA(biphenyl-tetracarboxylic acid dianhydride) 71.634g을 3회 소분하여 투입하였다. 마지막 BPDA 을 투입 후 3 시간 동안 교반을 진행하였으며, 이때 산무수물과 디아민의 몰비는 1.02 : 1였다.

[0102] 1L 비커형 반응조에 NMP 및 20 중량% 고형분으로 중합된 PAA(poly amic acid) 바니쉬를 넣은 후, 상온(24℃~25℃)에서 140℃까지 승온시킨 다음, 140℃에서 2시간 숙성시켰다.

[0103] 다음으로, 이를 190℃까지 승온 후 190℃에서 2시간 동안 이미드화 반응시켰다.

[0104] 다음으로 이미드화 반응생성물을 3L의 아세톤(Acetone)에 침전시켰으며 6회 세척을 통해 미반응 단량체 및 불순물을 제거하여 PI 고형체를 얻었다.

[0105] 다음으로, 상기 PI 고형체를 240℃에서 열처리하여 용매를 제거하였다.

[0106] 다음으로, 열처리한 PI 고형체를 파우더 믹서기(Powder Mixer)를 사용하여 14,000rpm으로 2 분간, 공전 300rpm 하에서 30초간 처리하여 노란색의 PI 분말을 얻었다.

[0108] **비교예 2**

[0109] 1L 이중자켓 반응조에 392g의 m-크레졸(m-Cresol)과 168g의 NMP를 60℃에서 150rpm의 속도로 1시간 교반하여 혼합용매를 만들었다.

[0110] 다음으로, 혼합용매에 상기 실시예 1의 화학식 1-1로 표시되는 디아민 69.780 g를 넣고 60℃의 온도에서 150rpm의 속도로 30 분간 교반 후, BPDA 71.634g을 3회 소분하여 투입하였다. 마지막 BPDA 투입 후 3 시간 동안 교반을 진행하였으며, 이때 산무수물과 디아민의 몰비는 1.02 : 1였다.

[0111] 다음으로, 1L 비커형 반응조에 NMP 및 20 중량% 고형분으로 중합된 PAA 바니쉬를 넣은 후, 상온(24℃~25℃)에서 140℃까지 승온시킨 다음, 140℃에서 2시간 숙성시켰다.

[0112] 숙성시, PI 분말이 일부 형성되었으며, 입자크기를 증가시키기 위하여 이를 200℃까지 재승온 후 200℃에서 2시간 이미드화 반응시켰다.

[0113] 다음으로 이미드화 반응생성물을 3L의 아세톤에 침전하였으며 3회 세척을 통해 미반응 단량체 및 불순물을 제거하여 PI 분말을 얻었다

[0114] 다음으로, 상기 PI 고형체를 240℃에서 열처리하여 용매를 제거하여 노란색의 PI 분말을 얻었다.

[0116] **비교예 3**

[0117] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 열처리한 PI 고형체를 비교예 1과 동일한 조건으로 분쇄하여 얻은 갈색의 PI 분말을 얻었다.

[0119] **실험예 1 : 폴리이미드 분말의 녹는점(T_m) 및 열분해온도(T_d) 측정**

[0120] 상기 실시예 1 및 비교예 1 ~ 비교예 3에서 제조한 PI 분말의 녹는점 을 DSC를 사용하여 측정하였고, 무게감소 5 중량% 부분의 열분해온도를 TGA를 사용하여 측정한 후 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	녹는점 (T _m , ℃)	열분해온도 (T _d , ℃)
실시예 1	328.5	578.3
비교예 1	392.8	566.7
비교예 2	389.7	558.9

비교예 3	328.5	578.3
-------	-------	-------

[0123] 실험예 2 : 폴리이미드 분말의 입자분포도 측정

[0124] 상기 실시예 1 및 비교예 1 ~ 비교예 3에서 제조한 PI 분말의 입도분석기를 사용하여 입자분포도를 측정하였으며 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)
실시예 1	13.56	26.20	41.96
비교예 1	24.88	86.90	166.60
비교예 2	22.75	109.40	287.30
비교예 3	28.26	121.60	313.30

[0127] 실험예 3 : 폴리이미드 분말의 겉보기밀도 및 탭 밀도 측정

[0128] 상기 실시예 1 및 비교예 1 ~ 비교예3에서 제조한 PI 분말의 겉보기 밀도(Apparent density) 및 탭 밀도(tap density)를 ASTM D 1895 및 ISO 3953 방법에 의거하여 측정하였으며 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	겉보기밀도(g/cm^3)	탭 밀도(g/cm^3)
실시예 1	0.432	0.662
비교예 1	0.344	0.439
비교예 2	0.473	0.587
비교예 3	0.506	0.679

[0131] 실험예 4 : 폴리이미드 분말의 형태(Morphology) 측정

[0132] 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 PI 분말의 주사전자현미경 측정 사진을 도 1 ~ 도 4에 각각 순서대로 나타내었다.

[0133] 도 1의 사진을 보면 입자가 매우 조밀하지만, 도 1과 비교할 때, 도 2 ~ 도 4의 입자는 그 크기가 상대적으로 큰 것을 확인할 수 있다.

[0134] 이를 통해서 실시예 1의 분말이 조밀한 입자크기와 구형에 가까운 입자형태를 나타내어 3D 프린팅 시 우수한 팩킹성(packing)을 통해 높은 물성을 구현할 수 있을 것으로 보인다.

[0136] 실험예 5 : 폴리이미드 분말의 XRD 측정

[0137] 실시예 1 및 비교예 2의 PI 분말을 XRD 측정하였으며, 이의 결과를 도 5에 나타내었다.

[0138] 도 5를 살펴보면, 비교예 2의 경우, 15도 부근에서 뾰족한 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해서 비교예 2의 PI는 결정성 영역이 존재함을 확인할 수 있었다.

[0139] 이에 반해, 실시예 1의 경우, 전형적인 무정형의 할로(halo)를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0141] 실험예 6 : 폴리이미드 분말의 이미드화도 측정

[0142] 실시예 1 및 비교예 2의 PI 분말에 대한 이미드화도를 수학적식1에 의하여 계산하였으며, 450도에서 30분 열처리 된 PI Film시편을 기준으로 하였다. 그 결과를 도 5 및 실시예 1 및 비교예 2의 이미드화도를 하기 표 4에 나타 내었다.

[0143] [수학적식 1]

$$\frac{(A_{1370CN}/A_{1500BZ})_{sample}}{(A_{1370CN}/A_{1500BZ})_{imide}} \times 100(\%)$$

[0144]

[0145] 상기 수학적식 1에서 A_{1370CN}는 Base Line 전처리에 영향을 최소한으로 받고 이미드가 형성되는 것을 확인한 기준을 의미하며 A_{1500BZ}는 디아민의 벤젠 피크를 의미한다.

표 4

[0146]

구분	이미드화도(%)
실시예 1	56.41%
비교예 2	56.23%

[0148] **제조예 1 : SLS-3D 프린팅 성형물 제조**

[0149] 상기 실시예 1의 PI분말을 개발중인 CO₂ 레이저 기반의 SLS-3D 프린터를 이용하여 Power 40W, 주파수 (Frequency) 100 KHz, 스캔속도(Scan speed) 500 mm/sec, 챔버(Chamber) 내 온도 200℃ 조건으로 200um 두께로 15층을 적층하여 두께 3.2mm도 7 a와 같은 형태의 SLS-3D프린팅 성형물을 제조하였다.

[0151] **비교제조예 1**

[0152] 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 SLS-3D프린팅 성형물을 제조하되, 실시예 1의 PI 분말 대신 비교예 2의 PI 분말을 사용하여 SLS-3D프린팅 성형물을 제조하였으며, 이의 사진을 도 7b에 나타내었다. 도 7b를 보면 성형물 중간이 조각났으며, 이는 비교예 2의 PI 분말이 레이저 조사에 의해 용융되지 않아 SLS-3D 프린팅 소재로 사용하기 부적합하기 때문인 것으로 판단된다.

[0154] **실험예 7 : 성형물의 인장강도 측정**

[0155] 제조예 1과 비교제조예 1의 SLS-3D프린팅 성형물 각각의 인장강도를 ASTM D638 방법에 의거하여 아령형 1호 시편을 제작한 후 시험속도 50mm/min으로 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

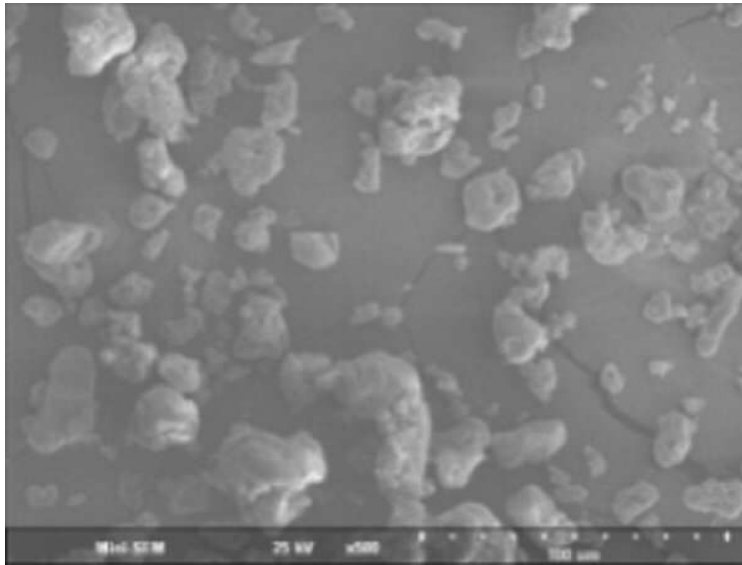
[0156]

구분	인장강도(Mpa)
제조예 1	49.5
비교제조예 1	측정 불가

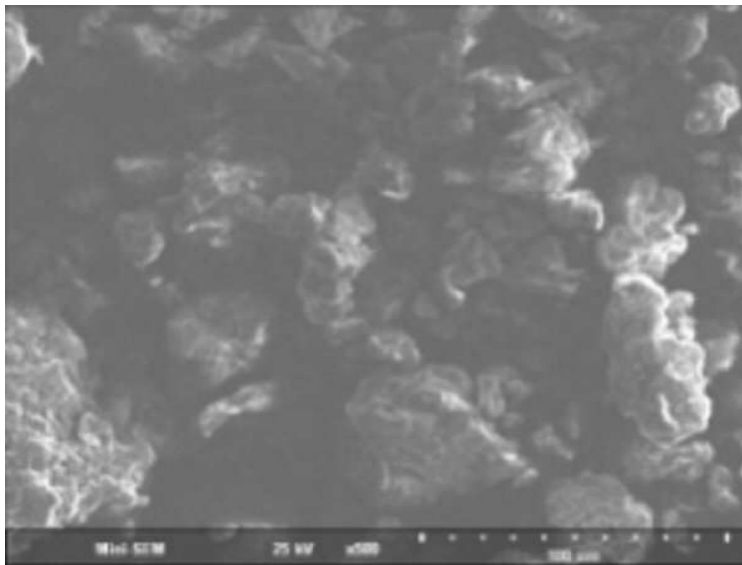
[0158] 상기 실시예 및 실험예를 통하여 SLS-3D 프린터용 소재로서, 본 발명의 PI 분말이 높은 겔보기밀도 및 탭 밀도를 가져서 우수한 팩킹성(packing)성을 가지며, 용융흐름성 및 용융가공성이 우수한 바, 고강도 및 고내열성의 SLS-3D 프린팅 성형물을 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

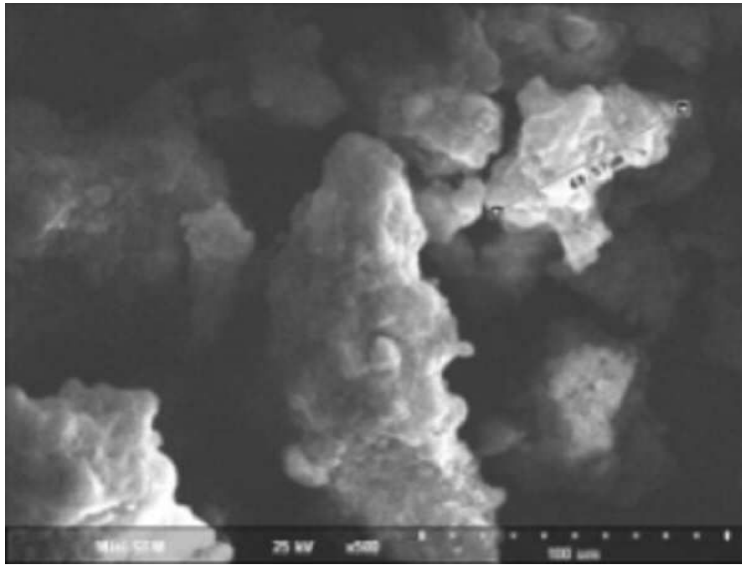
도면1



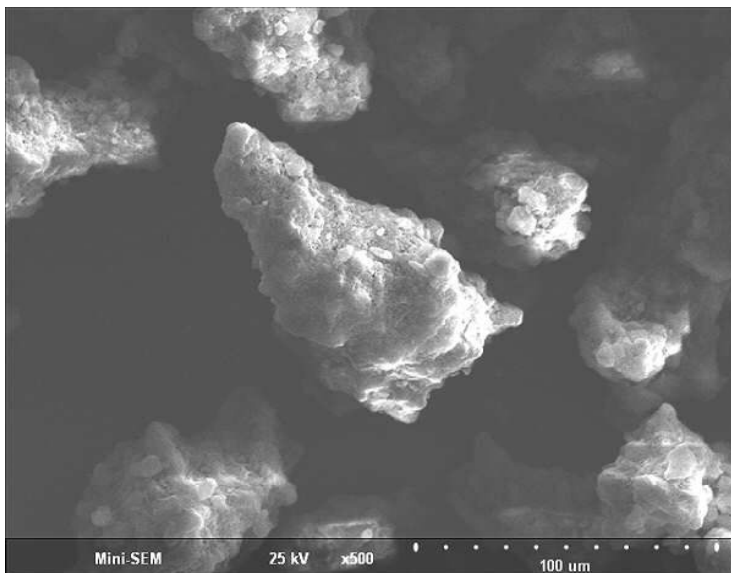
도면2



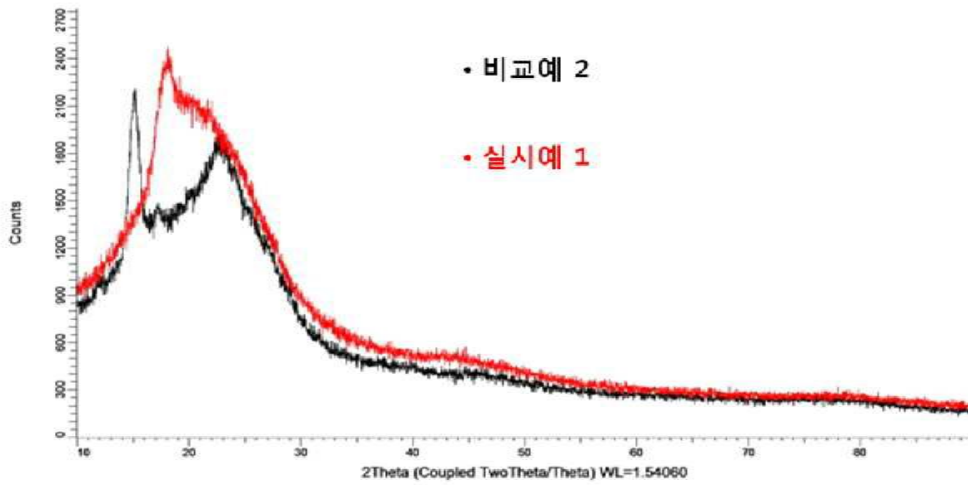
도면3



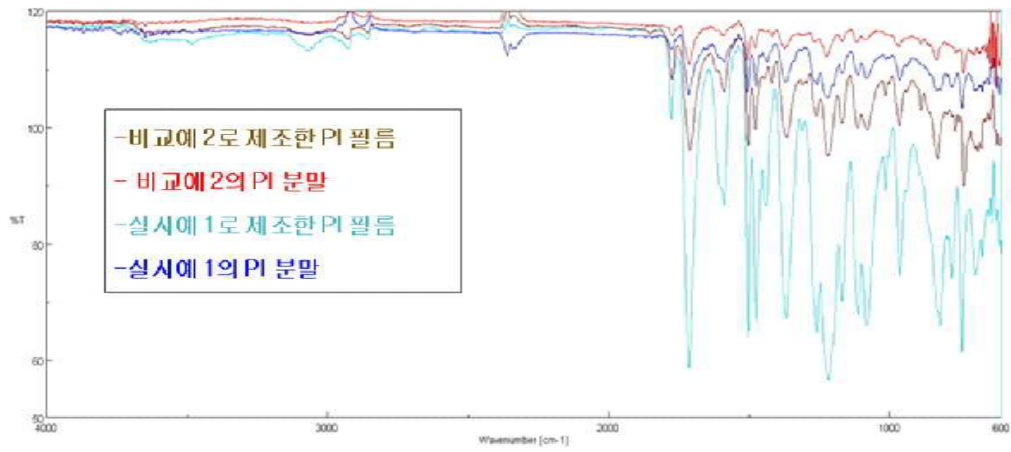
도면4



도면5



도면6



도면7a



도면7b

