(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0071939
(43) 공개일자 2024년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
B33Y 70/00 (2020.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/06 (2013.01)
B33Y 10/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0154042
(22) 출원일자 2022년11월16일
심사청구일자 2022년11월16일

(71) 출원인
국립한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
고준빈
대전광역시 유성구 학하중앙로 99, 304동 703호(계산동, 오투그란데리빙포레아파트)
최종인
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 207동 702호(전민동, 엑스포아파트)
권연아
대전광역시 서구 관저로 48, 705동 803호(관저동, 구봉마을 7단지)
(74) 대리인
원대규

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **3D 프린팅용 광경화성 조성물 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 목적은 3D 프린팅용 광경화성 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 단관능 반응성 모노머 및 다관능 반응성 모노머를 동시에 포함하여 3D 프린팅 출력물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 우수한 내습성 및 내열성을 나타내는 3D 프린팅용 광경화성 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
B33Y 70/00 (2023.05)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)

명 세 서

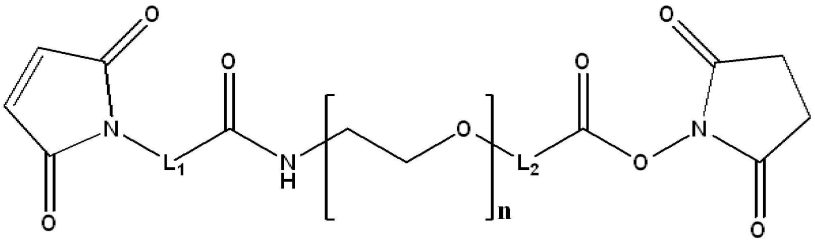
청구범위

청구항 1

반응성 모노머, 광경화성 올리고머, 실란 커플링제, 광개시제 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 유효성분으로 포함하는

3D 프린팅용 광경화성 조성물:

[화학식 1]



여기서, n은 1 내지 10의 정수이며,

L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 L_1 및 L_2의 치환기는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반응성 모노머는 단관능 아크릴레이트 모노머 및 다관능 아크릴레이트 모노머를 포함하는

3D 프린팅용 광경화성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 광경화성 올리고머는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 알리파틱 우레탄 아크릴레이트, 아로마틱 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는

3D 프린팅용 광경화성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 광개시제는 벤조인 에테르계, 아세토페논계, 안트라퀴논계, 티옥산톤계, 케탈계, 벤조페논계 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는

3D 프린팅용 광경화성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 3D 프린팅용 광경화성 조성물을 이용한 3D 프린팅 출력물은 2000 내지 2500 N/m^2의 탄성계수, 50 내지 60 N/m^2의 인장강도 및 55 내지 65 N/m^2의 굽힘 강도를 나타내는

3D 프린팅용 광경화성 조성물.

청구항 6

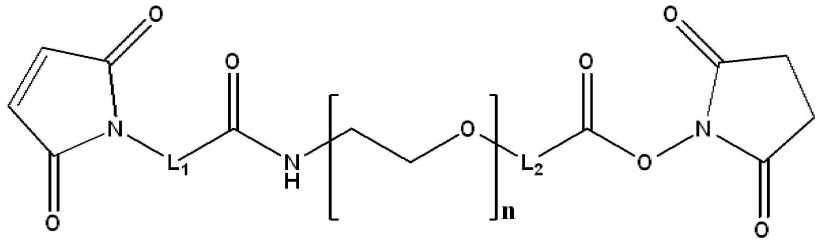
1) 1종 이상의 반응성 모노머를 혼합 및 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계;

2) 상기 제1 혼합물에 70 내지 90℃에서 20 내지 25 시간 동안 가열한 광경화성 올리고머를 혼합 및 교반하여 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및

3) 상기 제2 혼합물에 실란 커플링제, 광개시제 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 추가하고 30 내지 40℃에서 5 내지 10 시간 동안 혼합 및 탈포하는 단계를 포함하는

3D 프린팅용 광경화성 조성물의 제조 방법:

[화학식 1]



여기서, n은 1 내지 10의 정수이며,

L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 L_1 및 L_2의 치환기는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 7

제1항 내지 제5항에 따른 조성물을 포함하며,

3D 프린터를 이용하여 출력된 출력물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3D 프린팅용 광경화성 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 단관능 반응성 모노머 및 다관능 반응성 모노머를 동시에 포함하여 3D 프린팅 출력물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니

라, 우수한 내습성 및 내열성을 나타내는 3D 프린팅용 광경화성 조성물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 소형화, 고집적화된 전자회로 패턴 및 각종 전자부품의 개발이 요구되고 있으며, 이러한 요구의 해결방안으로 복잡한 3차원 구조를 쉽게 제작할 수 있는 3D 프린팅 기술이 각광받고 있다.

[0003] 이러한 기술 구현을 위한 3D 프린터로는 융합 수지 압출 적층(Fused Deposition Modeling; FDM), 디지털라이트 프로세싱(Digital Light Processing; DLP), 스테레오 리소그래피(StereolithographyApparatus; SLA), 선택적 레이저 소결(Selective Laser Sintering; SLS) 방식의 3D 프린터가 있다.

[0004] 상기 FDM 방식의 3D 프린터는 프린팅 재료에 열을 가한 후 노즐을 통해 분사하여 층 단위로 쌓아 인쇄하는 방식이고, DLP 방식의 3D 프린터는 수조에 담긴 액체의 광경화성 고분자에 빔 프로젝터로 자외선 광을 조사해 성형체를 만드는 방식이다.

[0005] 또한, SLA 방식의 3D 프린터는 DLP 방식과 유사한데, DLP는 빔 프로젝트를 사용한 자외선 광을 사용하는데 반하여 SLA 방식은 레이저 광을 사용하는 점에서 차이점이 있다. 아울러, SLS 방식의 3D 프린터는 분말로 된 재료에 레이저를 조사하여 분말 입자 전체를 녹이거나 또는 부분적으로 녹여 입자간 결합을 유도하여 성형체를 얻는 방식이다.

[0006] 이 중, SLA와 DLP 방식에 사용되는 광경화성 수지 조성물은 수지에 포함된 올리고머, 모노머 및 다양한 첨가물을 포함하며, 이들의 종류 및 비중의 조절을 통해 경화 속도 및 점도 등의 물성이 제어되고 있다.

[0007] 한편, 상기 광경화 3D 프린팅에 사용되는 종래의 광경화 수지 조성물은 에폭시 아크릴레이트를 대부분 사용하고 있다. 상기 에폭시 아크릴레이트는 에폭시 수지를 원료로 사용하며, 특히, 방향족 조성물인 BPA(bispenol-A) 계열 에폭시 수지를 사용한다.

[0008] 상기 BPA계 에폭시 아크릴레이트는 기존의 BPA에폭시 수지의 기본 물성을 그대로 따르므로 경화반응의 속도가 빠르고, 저렴하며, 내열성, 경도 및 내약품성 등 이 우수하다는 장점이 있다.

[0009] 보다 구체적으로, 종래, 3D 프린트용 BPA 에폭시 아크릴레이트계 광경화 수지 조성물로는, 한국공개특허 10-2008-0044303에 a) 에폭시 함유 화합물 30-80 중량%; b) 이작용성 (메트)아크릴레이트 5-40 중량%; c) (1) 1 이상의 에폭시 또는 알코올 작용기를 함유하는 저분자량 내지 중분자량의 1 이상의 성분; 및 (2) 성분 (1)과는 상이하며 성분(1) 보다 더 높은 분자량을 갖는 1 이상의 폴리올을 포함하는 폴리올 함유 혼합물 5-40 중량%; d) 양이온 광개시제; e) 자유 라디칼 광개시제; 및 경우에 따라 f) 1 이상의 안정화제를 포함하며, 상기 중량%는 광경화성 조성물의 전체 중량을 기준으로 하는, 광경화성 조성물이 공지되어 있다.

[0010] 더 나아가, 한국공개특허 10-2006-0125711 등에는 (a) 양이온 경화성 화합물, (b) 아크릴레이트 함유 화합물, (c) 다관능성 히드록실 함유 화합물, (d) 양이온 광개시제, 및 (e) 자유 라디칼 광개시제를 포함하고, 100 그램 당, 바람직하게는 유기 부분 100 그램 당 양이온 경화성기 0.54 당량 미만, 아크릴레이트기 0.10당량 미만 및 히드록실기 0.10 당량 미만을 갖는 광경화성 조성물이 공지되어 있다.

[0011] 그러나, 상기 BPA 에폭시 아크릴레이트는 높은 분자량과 점도로 인해 취급하기 어렵다는 단점이 있으므로 반응성 모노머를 희석제로 사용해야 하며, 옥외에서 방치되었을 때 황변 현상이 심하다는 문제가 있다.

[0012] 구체적으로, 상기 황변의 원인은 bisphenol A를 전구체로 하는 에폭시 수지의 구조에서 기인한다. 햇빛에 장기간 노출됨에 따라 에폭시 수지의 주쇄에 있는 탄소와 결합한 수소가 이탈되어 그 자리에 라디칼을 형성하게 된다. 생성된 라디칼은 벤젠 고리에서 산화·환원 반응에 의해 quinone 고리를 형성하게 된다. 이렇게 형성된 quinone 고리는 발색단으로 작용하여 색상을 나타내게 되고 quinone 고리가 발현하는 색상은 황색계열을 띄기 때문에 일반적으로 이런 현상을 황변이라고 한다.

[0013] 또한, BPA 에폭시 아크릴레이트의 경화도가 높아지면 수축현상이 증가하고 부착력이 감소하며 brittle한 성질이 커져 경화 후 소재가 깨지거나 부서지기 쉬워진다. 이때 수축현상은 접착면을 손상시키기 때문에 인쇄특성의 저하가 일어날 수 있는 문제가 있다.

[0014] 이에, 상기와 같은 문제점들을 해결하기 위해 다양한 종류의 광경화 수지 조성물이 연구 개발되고 있으나, 광경화 방식 3D 프린터에 이용되는 원료는 매우 한정적이고, 기계적 물성 또한 만족스럽지 못한 실정이다.

[0015] 이에, 본 출원인은 2 이상의 반응성 모노머를 조합하고, 이에 신규한 추가 첨가제를 혼합하여 3D 프린팅용 광경

화성 조성물을 제조하는 경우, 상기 기존 문제점들을 극복하고 출력물의 기계적 물성 또한 향상시킬 수 있는 것을 확인하여 본 발명에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) KR 10-2105493 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 3D 프린팅용 광경화성 조성물 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

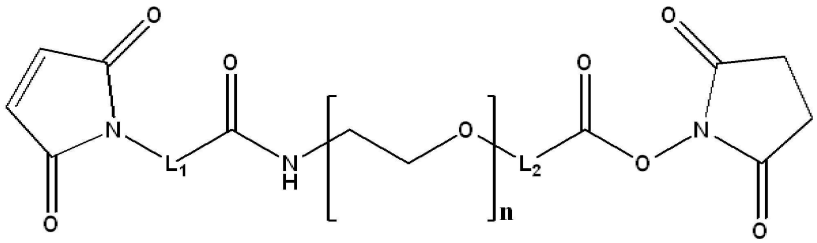
[0018] 본 발명의 다른 목적은 단관능 반응성 모노머 및 다관능 반응성 모노머를 동시에 포함하여 3D 프린팅 출력물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 우수한 내습성 및 내열성을 나타내는 3D 프린팅용 광경화성 조성물을 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 다른 목적은 상기 3D 프린팅용 광경화성 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린팅용 광경화성 조성물은 반응성 모노머, 광경화성 올리고머, 실란 커플링제, 광개시제 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 유효성분으로 포함할 수 있다:

[0021] [화학식 1]

[0022] 

[0023] 여기서, n은 1 내지 10의 정수이며,

[0024] L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0025] 상기 L_1 및 L_2의 치환기는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0026] 상기 반응성 모노머는 단관능 아크릴레이트 모노머 및 다관능 아크릴레이트 모노머를 포함할 수 있다.

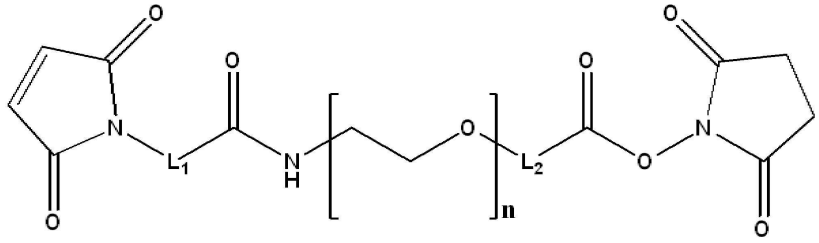
[0027] 상기 광경화성 올리고머는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 알리파틱 우레탄 아크릴레이트, 아로마틱 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0028] 상기 광개시제는 벤조인 에테르계, 아세토페논계, 안트라퀴논계, 티옥산톤계, 케탈계, 벤조페논계 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0029] 상기 3D 프린팅용 광경화성 조성물을 이용한 3D 프린팅 출력물은 2000 내지 2500 N/m^2의 탄성계수, 50 내지 60 N/m^2의 인장강도 및 55 내지 65 N/m^2의 굽힘 강도를 나타낼 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 3D 프린팅용 광경화성 조성물의 제조 방법은 1) 1종 이상의 반응성 모노머를 혼합 및 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; 2) 상기 제1 혼합물에 70 내지 90℃에서 20 내지 25 시간 동안 가열한 광경화성 올리고머를 혼합 및 교반하여 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및 3) 상기 제2 혼합물에 실란 커플링제, 광개시제 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 추가하고 30 내지 40℃에서 5 내지 10 시간 동안 혼합 및 탈포하는 단계를 포함할 수 있다:

[0031] [화학식 1]

[0032] 

[0033] 여기서, n은 1 내지 10의 정수이며,

[0034] L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0035] 상기 L_1 및 L_2의 치환기는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0036] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 출력물은 상기 광경화성 조성물을 포함하며, 3D 프린터를 이용하여 출력된 것이다.

[0037] 본 발명에서 “수소”는 특별히 한정하지 않는 한, 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0038] 본 발명에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0039] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0040] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0041] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0042] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될

수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0043] 본 발명에서 "헤테로아릴"은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0044] 본 발명에서 "아릴옥시"는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 6 내지 60개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0045] 본 발명에서 "알킬옥시"는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'는 탄소수 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0046] 본 발명에서 "알콕시"는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.

[0048] 본 발명에서 "아릴아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 아민을 의미한다.

[0049] 본 발명에서 "알킬아미노기"는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0050] 본 발명에서 "아르알킬아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴-알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0051] 본 발명에서 "헤테로아릴아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 헤테로고리기로 치환된 아민기를 의미한다.

[0052] 본 발명에서 "헤테로아르알킬기"는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0053] 본 발명에서 "시클로알킬"은 탄소수 3 내지 40개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0054] 본 발명에서 "헤테로시클로알킬"은 탄소수 3 내지 40개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0055] 본 발명에서 "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, "아릴실릴"은 탄소수 6 내지 60개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.

[0056] 본 발명에서 "방향족 탄화수소고리"의 예로는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등이 있으나 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0057] 본 발명에서 "지방족 헤테로고리"란 헤테로원자 중 1개 이상을 포함하는 지방족고리를 의미한다.

[0058] 본 발명에서 "방향족 헤테로고리"란 헤테로원자 중 1개 이상을 포함하는 방향족고리를 의미한다.

[0059] 본 발명에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는

경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 치환기는 수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기 및 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다.

발명의 효과

[0060] 본 발명의 3D 프린팅용 광경화성 조성물 및 이의 제조방법에 의하면 유효성분으로 단관능 반응성 모노머 및 다관능 반응성 모노머를 동시에 포함하여, 3D 프린팅 출력물의 기계적 물성, 내습성 및 내열성을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0062] 본 발명의 3D 프린팅은 3D 디지털 데이터를 이용하여 소재를 적층하여 3차원 물체를 제조하는 프로세스를 말한다. 본 명세서에는 3D 프린팅 기술로서 DLP(Disital Light Processing), SLA(Stereo Lithography Apparatus) 및 PolyJet 방식을 중심으로 기술하나, 다른 3D 프린팅 기술에도 적용가능한 것으로 이해될 수 있다.

[0063] 본 발명의 광경화성 조성물은 광 조사에 의해 경화되는 물질로서, 가교되고 중합체 망상구조로 중합되는 고분자를 말한다. 본 명세서에서는 UV 광을 중심으로 기술하나, UV 광에 한정되지 않고 다른 광에 대해서도 적용 가능하다.

[0064] 본 명세서 상의 용어 "출력물"은 본 발명의 광경화성 조성물을 이용하여 3D 프린터를 통해 출력된 물품을 의미하는 것으로, 크기, 색깔, 형태, 용도 등에 특별한 제한은 없는 것으로 정의한다.

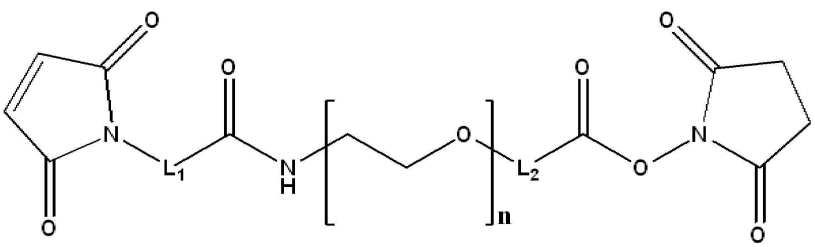
[0065] 종래의 3D 프린터용 광경화성 조성물은 3D 프린터를 이용하여 인쇄물을 제조 시, 경도가 작고, 내습성이 취약하고, 굴곡강도가 낮은 경우가 빈번하여 파손이나 수분에 취약하며, 수축률이 높아 치수 안정성이 저하된 제품으로 제조되는 문제가 존재하였다.

[0066] 3D 프린터는, 3D로 구현된 제품을 인쇄할 수 있는 것으로, 광경화성 수지를 이용하여 출력물을 조형하는 방식은 정밀도를 향상시킬 수 있다. 다만, 앞서 설명한 바와 같이 종래 3D 프린터용 광경화성 조성물을 사용하는 경우에는, 정밀도 향상에서 우수한 효과를 나타낼 수 있으나, 물리적, 기계적 물성이 낮고, 수분에 취약하며, 수축률이 높아 치수 안정성이 저하된 제품으로 제조되는 문제가 있어, 상업적인 용도로의 사용이 매우 제한적이었다.

[0067] 이에, 본 발명에서는 유효성분으로 단관능 아크릴레이트 모노머 및 다관능 아크릴레이트 모노머를 동시에 포함하고, 추가적으로 신규 유기 화합물을 첨가제로 더 포함하는 광경화성 조성물을 제공하여 종래 문제가 되던 출력물의 기계적 물성, 내습성 및 내열성 등을 향상시키고자 한다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 3D 프린팅용 광경화성 조성물은 반응성 모노머, 광경화성 올리고머, 실란 커플링제, 광개시제 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 유효성분으로 포함할 수 있다:

[0069] [화학식 1]

[0070] 

[0071] 여기서, n은 1 내지 10의 정수이며,

[0072] L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0073] 상기 L_1 및 L_2의 치환기는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0074] 상기 반응성 모노머는 아크릴계 단량체, 우레탄계 아크릴레이트계 단량체, 에폭시 아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0075] 본 발명의 광경화성 조성물은 상기 광경화성 올리고머 성분과 함께 반응성 모노머를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 반응성 모노머는, 본 발명의 광경화성 조성물의 점도를 조절하여 작업성을 개선하거나, 또는 경화 반응시에 가교 또는 부가 중합에 의하여 경화 구조물의 일부가 될 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 구체예에서 사용할 수 있는 상기 반응성 모노머의 구체적인 예에는 아크릴계 단량체, 우레탄계 아크릴레이트계 단량체, 에폭시 아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이 포함될 수 있으며, 구체적으로는 단관능 또는 다관능성 아크릴레이트를 반응성 모노머로 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0077] 한편, 상기 단관능 또는 다관능성 아크릴레이트는 아크릴산 알킬에스테르; (메타)아크릴산 아릴 에스테르; (폴리)알킬렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산 알콕시알킬 에스테르; 헤테로사이클릭 (메타)아크릴레이트; 및 다관능성 아크릴레이트 중에서 반응 목적을 고려하여 적절히 선택될 수 있다. 보다 구체적으로 반응성 모노머의 예에는, 아크릴로일모르폴린(acryloylmorpholine), 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate), 이소보닐 메타아크릴레이트(isobornyl methacrylate), 테트라하이드로퓨퓨릴 아크릴레이트(tetrahydrofurfuryl acrylate), 2-페녹시에틸 아크릴레이트(2-phenoxyethyl acrylate), 스테아릴 아크릴레이트(stearyl acrylate), 카프로락톤 아크릴레이트(caprolactone acrylate), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(tripropyleneglycol diacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate), 및 디펜타에리쓰리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexaacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0078] 한편, 상기 실란 커플링제는 보다 구체적으로 3-메타아크릴 옥시프로필트리메톡시실란(3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane)이지만, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0079] 상기 반응성 모노머는 단관능 아크릴레이트 모노머 및 다관능 아크릴레이트 모노머를 포함할 수 있다.

[0080] 한편, 상기 단관능 아크릴레이트 모노머는 라디칼 경화가능 모노머로서, 단일 아크릴레이트 관능기를 포함하는 화합물이며, 구체적으로는 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 디시클로펜타디에닐 아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트 및 4-아크릴로일모르폴린 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 당해분야 통상의 기술자가 적용할 수 있는 화합물을 모두 포함하는 것으로 정의한다.

[0081] 상기 단관능 아크릴레이트 모노머의 첨가는 저점도의 3D 프린팅용 광경화성 조성물을 구현하는데 기여한다. 한편, 상기 단관능 아크릴레이트 모노머의 Tg 가 50 ℃ 미만일 경우에는 강도가 저하될 수 있는 바, 50 ℃ 이상의 유리전이온도(Tg)를 나타내는 것이 바람직하다.

[0082] 상기 다관능 아크릴레이트 모노머는 2 이상의 아크릴레이트 관능기를 포함하는 화합물이며, 아크릴레이트 관능

기 사이의 탄소수가 9 이하인 것으로서, 구체적으로는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, Ethoxylated(3)트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, Propoxylated(3) 글리세린 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, Ethoxylated(3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 당해분야 통상의 기술자가 적용할 수 있는 화합물을 모두 포함하는 것으로 정의한다.

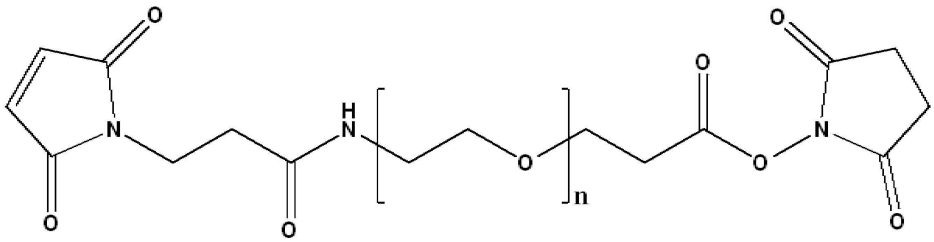
[0083] 상기 다관능 아크릴레이트 모노머는 경화 반응에서 가교도를 높여 망상 구조 형성이 가능하게 하는 역할을 한다. 다관능, 예컨대 3관능 이상의 아크릴레이트 모노머가 존재할 경우 3차원 망상 구조 형성이 가능하며, 나아가 최종 경화물의 강도를 향상시킬 수 있는 특징이 있다.

[0084] 한편, 상기 다관능 아크릴레이트 모노머의 관능기 사이의 탄소수가 9 초과일 경우에는 강도가 저하될 수 있는 바, 아크릴레이트 관능기 사이의 탄소수가 9 이하인 것이 바람직하다.

[0085] 본 발명 조성물은 반응성 모노머로 상기 단관능 아크릴레이트 모노머 및 다관능 아크릴레이트 모노머를 모두 포함하는 점에 특징이 있으며, 추가적으로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 추가로 포함하여, 각 화합물에 포함된 관능기들 간의 상호작용으로 3D 프린팅 출력물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0086] 보다 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0087] [화학식 2]

[0088] 

[0089] 여기서, n은 1 내지 10의 정수이다.

[0090] 상기 광경화성 올리고머는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 알리파틱 우레탄 아크릴레이트, 아로마틱 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0091] 구체적으로, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA)인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니며, 통상의 기술자가 3D 프린터용 광경화성 조성물의 일 구성으로 포함시킬 수 있는 광경화성 올리고머를 모두 포함하는 것으로 정의한다.

[0092] 한편, 상기 광경화성 올리고머는 우수한 성형성 등을 나타내기 위해 적절한 범위의 중량평균분자량 및 점도를 갖는 것이 바람직하다.

[0093] 구체적으로, 상기 광경화성 올리고머는 중량평균분자량이 200 내지 100,000 g/mol이고, 25℃에서 점도가 200 내지 100,000 cps인 것이다. 상기 범위 내에서 우수한 성형성을 나타낼 수 있는 장점이 있다.

[0094] 상기 광개시제는 벤조인 에테르계, 아세토페논계, 안트라퀴논계, 티옥산톤계, 케탈계, 벤조페논계 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0095] 보다 구체적으로, 벤조인 에테르계 화합물에는 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 n-부틸 에테르 및 벤조인 페닐 에테르 등이 포함될 수 있고, 아세토페논계 화합물에는 아세토페논, 2,2-디에톡시 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐 아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논 및 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐케톤으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0096] 또한, 안트라퀴논계 화합물에는 2-메틸 안트라퀴논 및 2-아밀 안트라퀴논 등이 포함되고, 티옥산톤계 화합물에는 2,4-디메틸 티옥산톤, 2,4-디에틸 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디이소프로필 티옥산톤, 및 1-클로로4-프로폭시 티옥산톤 등이 포함되며, 케탈계 화합물에는 아세토페논 디메틸케탈 및 벤질 디메틸 케탈 등이 포함될 수 있다.

[0097] 벤조페논계 화합물에는 벤조페논, 디에틸아미노 벤조페논, 4,4'-비스-디에틸 아미노벤조페논, 3,3-디메틸-4-메톡시 벤조페논 및 3,3',4,4'-테트라-(t-부틸 퍼옥실 카르보닐)벤조페논 등이 포함될 수 있으며, 나아가, 4-벤조일-4'-메틸 디페닐 설피도, 크산톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모폴리노-1-프로판-1-온 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부탄-1-온 2,4,6-트리메틸 벤조일디페닐 포스핀옥사이드 등이 포함될 수 있다.

[0098] 바람직한 광개시제는 포스핀 옥사이드 광개시제 및 캄포르퀴논이다. 이러한 개시제의 예에는 diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide(TPO), Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide(Omirad 819) 및 Camphorquinone(CQ) 등이 있다.

[0099] 바람직하게는 본 발명의 광경화성 조성물은 광경화성 올리고머 100 중량부에 대하여, 단관능 아크릴레이트 모노머 40 내지 60 중량부, 다관능 아크릴레이트 모노머 40 내지 60 중량부, 실란 커플링제 10 내지 30 중량부, 광개시제 10 내지 30 중량부 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 5 내지 10 중량부를 포함될 수 있다.

[0100] 상기 중량 범위 내에서, 각 유효성분의 조합에 따른 상승 효과로, 출력물의 기계적 강도 및 내습성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 내열성 또한 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

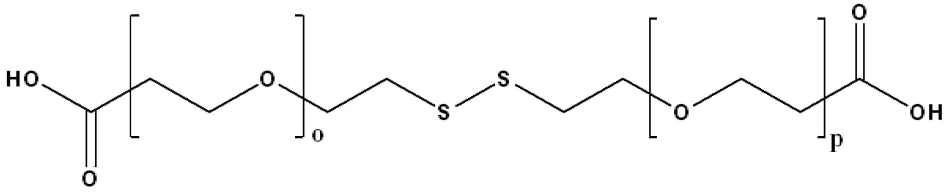
[0101] 다만, 상기 중량 범위를 초과하거나, 상기 중량 범위 미만인 경우 그 효과가 미미할 수 있다.

[0102] 본 발명 3D 프린팅용 광경화성 조성물에는 상기 반응성 모노머, 광경화성 올리고머, 실란 커플링제 및 광개시제 이외에도 당해 기술분야에서 공지된 다양한 첨가제들을 추가로 포함할 수 있으며, 예를 들면, p-디메틸 아미노 벤조산 이소아밀에스테르 및 2-디메틸 아미노에틸 벤조에이트 등과 같은 광중합 촉진제 또는 증감제를 포함할 수 있다.

[0103] 한편, 상기 첨가제는 열적 및 산화 안정성, 저장 안정성, 표면 특성, 유동 특성 및 공정 특성 등을 향상시키기 위한 레벨링제, 슬립제 또는 안정화제 등을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니며, 통상의 기술자가 출력물의 물성 등을 향상시키기 위해 추가적으로 포함시킬 수 있는 구성이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0104] 바람직하게는 본 발명의 광경화성 조성물은 첨가제로 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 더 포함할 수 있다:

[0105] [화학식 3]

[0106] 

[0107] 여기서,

[0108] o 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[0109] 본 발명 조성물의 유효성분으로 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 더 포함하는 경우, 상기 반응성 모노머 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과의 혼합에 따른 상승 효과로 출력물의 기계적 물성, 내습성 및 내열성을 극대화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 출력물의 항균효과 또한 추가적으로 부여할 수 있는 장점이 있다.

[0110] 보다 바람직하게는 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 상기 광경화성 올리고머 100 중량부에 대하여, 5 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.

[0111] 상기 중량 범위에 의하는 경우, 각 유효성분 간의 혼합에 따른 상승 효과로 상기 목적하는 효과를 극대화시킬 수 있는 장점이 있으며, 상기 중량범위 미만 또는 상기 중량범위를 초과하여 포함되는 경우, 그 효과가 미미할 수 있다.

[0112] 상기 3D 프린팅용 광경화성 조성물을 이용한 3D 프린팅 출력물은 2000 내지 2500 N/m^2의 탄성계수, 50 내지 60 N/m^2의 인장강도 및 55 내지 65 N/m^2의 굽힘 강도를 나타낼 수 있다.

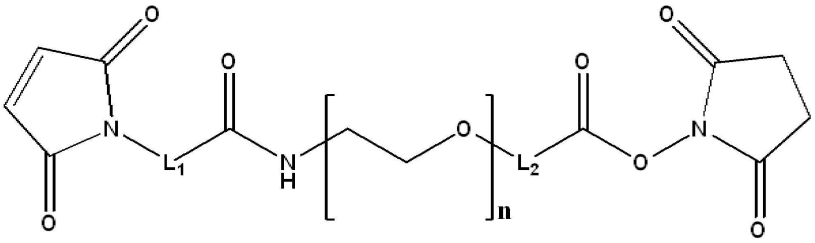
[0113] 본 발명 조성물이 다양한 종류의 3D 프린팅 출력물 제조에 이용되기 위해서는 3D 프린팅 출력물의 물리적 특성이 높아야 한다.

[0114] 종래 개발된 3D 프린팅용 광경화성 조성물에 의할 경우, 목적하는 수준의 물리적 특성을 나타낼 수 없어 출력물

의 출력 이후, 비교적 작은 충격에 의하더라도 출력물이 손상되는 문제가 있었으나, 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광경화성 조성물을 이용하는 경우, 우수한 탄성계수, 인장강도 및 굽힘강도를 나타냄으로써 물리적 특성이 우수한 3D 프린팅 출력물을 제공할 수 있는 장점이 있다.

[0115] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 3D 프린팅용 광경화성 조성물의 제조 방법은 1) 1종 이상의 반응성 모노머를 혼합 및 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; 2) 상기 제1 혼합물에 70 내지 90℃에서 20 내지 25 시간 동안 가열한 광경화성 올리고머를 혼합 및 교반하여 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및 3) 상기 제2 혼합물에 실란 커플링제, 광개시제 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 추가하고 30 내지 40℃에서 5 내지 10 시간 동안 혼합 및 탈포하는 단계를 포함할 수 있다:

[0116] [화학식 1]

[0117] 

[0118] 여기서, n은 1 내지 10의 정수이며,

[0119] L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0120] 상기 L_1 및 L_2의 치환기는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0121] 구체적으로, 상기 1) 단계는, 단관능 아크릴레이트 모노머 및 다관능 아크릴레이트 모노머를 동일한 중량 비율로 혼합하고 교반하는 단계로, 팁 초음파 처리기를 통해 700 내지 800w의 출력으로 30초 내지 90 초 동안 분산 또는 교반하는 단계를 거칠 수 있다.

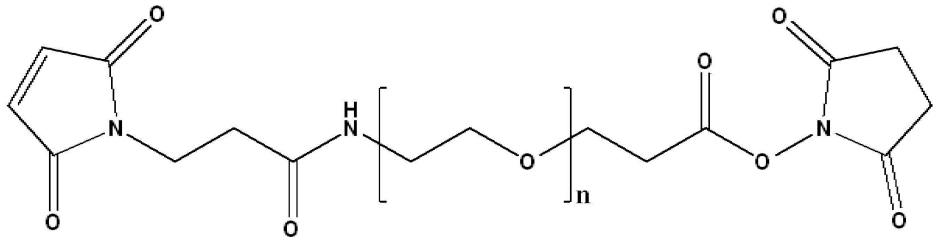
[0122] 상기와 같은 공정이 아닌 다른 공정으로 진행 시, 단관능 모노머 및 다관능 모노머가 균일하게 분산되지 않고, 분산 안정성이 떨어져 시간의 경과 시, 제1 혼합물의 층 분리가 일어날 수 있다. 즉 상기와 같은 방법에 의해 교반 시 균일하게 분산될 뿐 아니라, 우수한 안정성을 나타낼 수 있는 장점이 있다.

[0123] 이후, 70 내지 90℃의 오븐에서 20 내지 25 시간 동안 가열한 광경화성 올리고머를 상기 제1 혼합물에 혼합 및 교반하여 제2 혼합물을 제조한다. 상기 광경화성 올리고머는 점도가 높아 상온에서 혼합이 어려운 바, 오븐에서 가열, 혼합하는 특징이 있다.

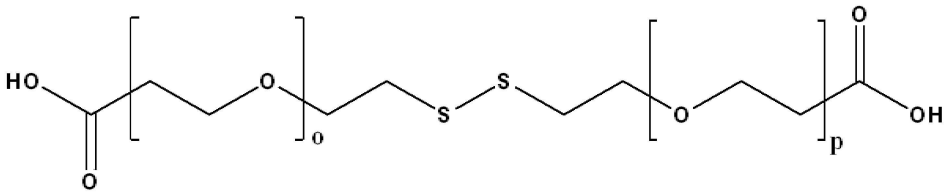
[0124] 이후, 상기 제2 혼합물에 실란 커플링제, 광개시제 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 추가하고, 페이스트 믹서를 사용하여 혼합 및 탈포하여 본 발명의 광경화성 조성물을 제조할 수 있다.

[0125] 보다 구체적으로, 상기 제2 혼합물에 실란 커플링제, 광개시제, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 추가하고, 페이스트 믹서를 사용하여 혼합 및 탈포하여 본 발명의 광경화형 조성물을 제조할 수 있다:

[0126] [화학식 2]

[0127] 

[0128] [화학식 3]

[0129] 

[0130] 여기서,

[0131] n, o 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[0132] 바람직하게는 제2 혼합물에 추가적으로 혼합되는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 상기 광경화성 올리고머 100 중량부에 대하여, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 5 내지 10 중량부 및 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 5 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.

[0133] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 출력물은 상기 광경화성 조성물을 포함하며, 3D 프린터를 이용하여 출력된 것이다.

[0134] 구체적으로, 상기 출력물은 본 발명의 상기 광경화성 조성물을 이용하여 3D 프린터를 통해 출력된 산물이다.

[0135] 그 예로 의료 산업 분야의 인공 치아, 인공 뼈, 인공 관절 등의 보형물, 패션 산업 분야의 구두, 의류 등의 시제품 견본, 건축 산업 분야의 건축 모형 등이 있으며, 각종 캐릭터, 장난감, 휴대폰 케이스 등을 포함할 수 있는 것으로 그 적용 분야, 용도, 크기 등은 제한되는 것은 아니며, 통상의 기술자가 본 발명의 광경화성 조성물을 이용하여 3D 프린터를 통해 출력할 수 있는 출력물이라면 그 종류는 특별히 제한되지 않는 것으로 정의한다.

[0136] 상기 출력물은 본 발명의 광경화성 조성물을 포함하고, 특히 반응성 모노머로 단관능 아크릴레이트 모노머 및 다관능 아크릴레이트 모노머를 모두 포함하여 출력물의 기계적 물성 및 내습성이 우수한 장점이 있으며, 추가적인 첨가제를 포함하여 상기 기계적 물성 및 내습성뿐만 아니라, 우수한 내열성 및 항균성을 나타낼 수 있는 장점이 있다.

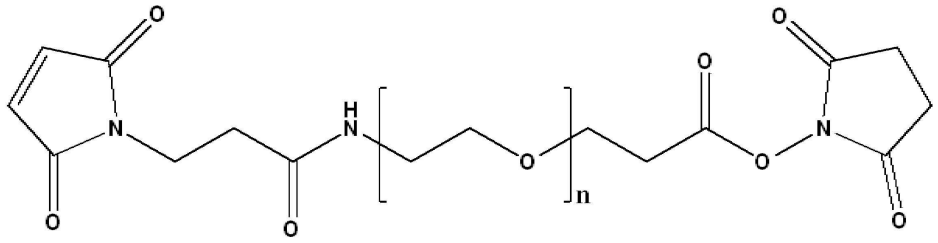
[0138] **제조예**

[0139] **광경화성 조성물의 제조**

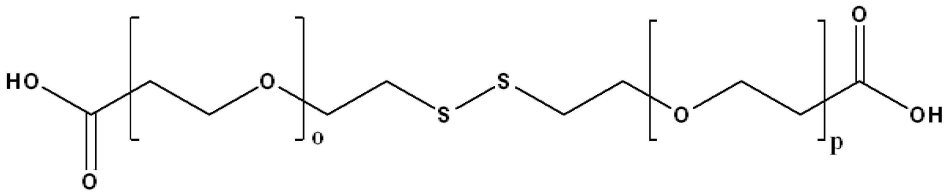
[0140] 단관능 아크릴레이트 모노머(이소보르닐 아크릴레이트) 및 다관능 아크릴레이트 모노머(트리메틸올프로판 트리아크릴레이트)를 1:1 중량 비율로 혼합하고, 팁 초음파 처리기를 통해 800w의 출력으로 80 초 동안 분산 공정을 진행하여, 제1 혼합물을 제조하였다. 이후, 90℃ 오븐에서 25 시간 동안 가열하여 유동성이 확보된 광경화성 올리고머(폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA))를 혼합하여, 제2 혼합물을 제조하였다.

[0141] 이후, 상기 제2 혼합물에 실란 커플링제(3-메타아크릴 옥시프로필트리메톡시실란), 광개시제(TPO(diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide)), 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 혼합하고, 페이스트 믹서를 사용하여 혼합 및 탈포하였다:

[0142] [화학식 2]

[0143] 

[0144] [화학식 3]

[0145] 

[0146] 여기서,

[0147] n은 6이며, o 및 p는 8이다.

[0148] 한편, 상기 광경화성 조성물에 포함되는 각 유효성분의 중량 범위는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0149]

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
광경화성 올리고머	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
단관능 아크릴레이트 모노머	35	40	50	60	65	50	50	50	50	50
다관능 아크릴레이트 모노머	35	40	50	60	65	50	50	50	50	50
실란 커플링제	5	10	20	30	35	20	20	20	20	20
광개시제	5	10	20	30	35	20	20	20	20	20
화학식 2로 표시되는 화합물	3	5	7.5	10	12	3	5	7.5	10	12
화학식 3으로 표시되는 화합물	-	-	-	-	-	3	5	7.5	10	12

[0150] (단위: 중량부)

[0151] **실험예**

[0152] **물성평가 실험 1**

[0153] 인장 시험 조건

[0154] 시험 방법: ASTM D638

[0155] 시험 기기: Universal Testing Machine

[0156] 시험 속도: 50mm/min

[0157] 그립 간 거리: 115mm

[0158] 로드셀: 3000N

[0159] 탄성구간: (0.05 ~ 0.25)%

[0160] 항복점: 0.2% offset

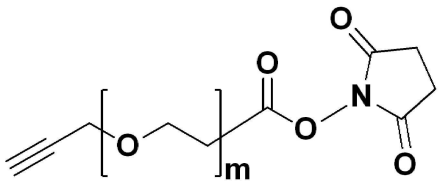
[0161] 시험환경: (23±2)℃, (50±5)% R.H.

[0163] 상기 실험은 한국고분자시험연구소에 의뢰하여 실험을 진행하였으며, 시편은 상기 표 1의 T1 내지 T10의 광경화성 조성물을 DLP 방식을 이용하여, ISO 20795-2 기준의 시편으로 출력하여 제공하였다.

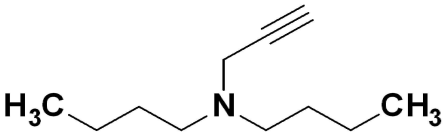
[0164] 한편, 비교 실험을 위해, 하기와 같은 방식으로 비교예 조성물을 제조하였다.

[0165] 구체적으로, 나노 셀룰로오스 섬유에 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate)를 혼합하고, 팁 초음파 처리기를 통해 800w의 출력으로 90 초 동안 분산 공정을 진행하였다. 이후, 80℃ 오븐에서 20 시간동안 가열 과정을 거친 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA)를 혼합한 후, 생분해성 고분자(PLA), 경화제(Irgacure 819), 하기 화학식 4으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 혼합하고, 페이스트 믹서를 사용하여 혼합 및 탈포하였다:

[0166] [화학식 4]

[0167] 

[0168] [화학식 5]

[0169] 

[0170] 여기서,

[0171] m은 5 이다.

[0172] 구체적으로, 상기 조성물은 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA) 100 중량부에 대하여 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate) 80 중량부, 생분해성 고분자(PLA) 20 중량부, 경화제(Irgacure 819) 20 중량부, 나노 셀룰로오스 섬유 7.5 중량부, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물 7.5 중량부 및 상기 화학식 5로 표시되는 화합물 7.5 중량부를 포함하는 것이며, 상기 실험예와 마찬가지로 DLP 방식을 이용하여 ISO 20795-2 기준의 시편으로 출력하여 비교 실험하였다.

[0173] 인장 시험 등의 결과는 하기 표 2와 같다.

표 2

[0174]

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	비교예
인장 강도(MPa)	49.43	69.77	71.53	69.54	51.54	51.64	77.75	80.17	77.48	51.15	70.12
연신율(%)	40.40	54.21	57.45	55.35	43.55	45.12	60.45	65.45	63.98	44.11	54.21
탄성 계수(MPa)	1500	1970	2005	1981	1520	1521	2300	2420	2370	1570	2000

[0176] 상기 표 2에 따르면, 본 발명의 광경화성 조성물을 이용한 경우, 인장 강도가 우수한 것을 확인할 수 있으며, 보다 구체적으로, T2 내지 T4 및 T7 내지 T9의 경우 더 우수한 인장 시험 결과를 나타냄을 확인하였다. 특히, T7 내지 T9의 경우, 비교예의 경우보다 우수한 물성을 나타냄을 확인하였다.

[0177] **물성평가 실험 2**

[0178] 한편, 경도, 굴곡 강도 및 흡수도에 대해서도 추가적 실험을 진행하였으며, 그 측정방법은 하기와 같고, 그 결

과를 표 3에 나타내었다:

[0179] 쇼어경도

[0180] 쇼어경도는 ASTM D2240의 방법으로 측정하였다.

[0181] 굴곡강도

[0182] 굴곡강도는 ASTM D790의 방법으로 측정하였다.

[0183] 흡수도

[0184] 흡수도는 ISO20795-1의 방법으로 측정하였다.

[0185] 한편, 비교예는 상기 실험 1에서 이용된 비교예 조성물을 그대로 이용하였다.

표 3

[0186]

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	비교예
경도(shore D)	80.7	96.8	98.5	97.7	81.2	88.8	117.6	119.3	116.3	83.1	97.5
굴곡강도(MPa)	138.5	167.5	167.5	166.5	142.5	159.7	180.5	183.4	178.9	159.8	165.4
흡수도(ug/mm^3)	5.3	3.6	3.8	4.1	5.1	4.9	2.9	2.7	3.0	4.8	4.8

[0188] 상기 표 3에 따르면, 본 발명의 광경화성 조성물을 이용한 경우, 굴곡 강도나 흡수도 면에서 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있으며, 보다 구체적으로, T2 내지 T4 및 T7 내지 T9의 경우 그 효과가 극대화됨을 확인하였다. 특히, T7 내지 T9의 경우, 비교예의 경우보다 그 효과가 우수함을 확인하였다.

[0189] **물성평가 실험 3**

[0190] 한편, 내열성 대해서도 추가적 실험을 진행하였으며, 그 측정방법은 하기와 같다:

[0191] 내열성(HDT (0.45 MPa))은 ASTM D648의 방법으로 측정하였다.

[0192] 구체적으로, 직사각형 형태의 bar시편의 중간 부분에 일정한 하중(0.455MPa)를 인가하고, 시편은 열전달이 이루어지는 매체가 담긴 용기 안에 장착시켰다. 시험은 온도를 2℃/min으로 승온하면서 시편이 0.25mm 아래로 변형이 발생한 온도를 측정하였다.

[0193] 한편, 비교예는 상기 실험 1에서 이용된 비교예 조성물을 그대로 이용하였다.

[0194] 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

[0195]

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	비교예
내열성(@0.45MPa,℃)	52	67	69	69	55	63	73	77	75	63	65

[0196] 상기 표 4에 따르면, 본 발명의 광경화성 조성물을 이용한 경우, 우수한 내열특성을 나타낸다는 것을 확인하였으며, 보다 구체적으로, T2 내지 T4 및 T7 내지 T9의 경우 그 효과가 극대화됨을 확인하였다. 특히, T7 내지 T9의 경우, 비교예의 경우보다 내열성이 향상된다는 것을 확인할 수 있다.

[0197] **항균 효과 실험**

[0198] Acinetobacter baumannii를 대상 균주로 하여, 항균 효과를 실험하였다.

[0199] 구체적으로, 상기 T1 내지 T10 및 상기 비교예의 광경화성 조성물을 3D 프린터로 출력한 시편에 상기 Acinetobacter baumannii 10^7 마리를 접종하고, 24 시간이 경과한 후, 미생물의 양을 확인하여 항균 효과를 확인하였다.

[0200] 구체적으로, 미생물의 양이 10^3 마리 이하인 경우를 ◎로, 미생물의 양이 10^5 마리 이하인 경우를 ○로, 미생물

의 양이 10^5 마리를 초과하는 경우 △로 평가하였다.

[0201] 그 결과는 하기 표 5와 같다.

표 5

[0202]

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	비교예
항균도	△	△	△	△	△	○	◎	◎	◎	○	△

[0203] 상기 표 5를 참조할 때, 본 발명의 광경화성 조성물에 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 추가로 포함되는 경우, 항균 효과가 우수함을 확인하였고, 특히 T7 내지 T9의 범위에서 그 효과가 극대화됨을 확인하였다.

[0205] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.