(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0092182
(43) 공개일자 2023년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/634 (2006.01) *B33Y 70/10* (2020.01)
C08G 59/22 (2006.01) *C08G 59/42* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/63448 (2013.01)
B33Y 70/10 (2023.05)
(21) 출원번호 10-2021-0181326
(22) 출원일자 2021년12월17일
심사청구일자 2021년12월17일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
양승철
경남 창원시 성산구 원이대로579번길 13
정연길
경남 창원시 성산구 동산로 115
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

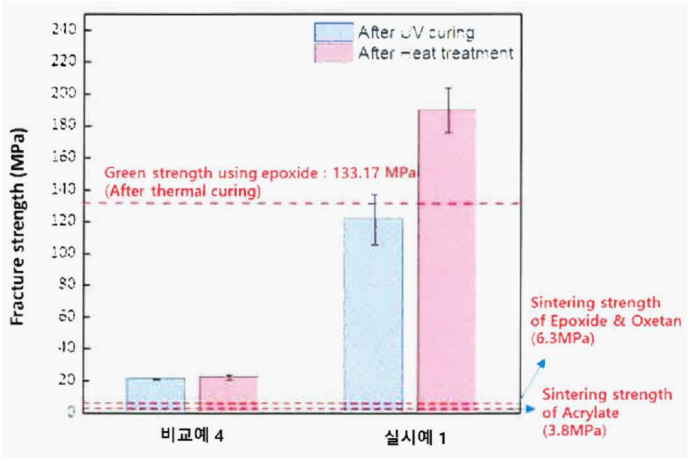
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 광양이온 중합이 가능한 에폭시를 포함하는 단량체에 옥세탄을 포함하는 단량체를 혼합하여 광경화 및 열경화가 가능하고, 우수한 기계적 특성 및 성형체의 균일한 가교밀도를 가지며, 소결 후에 형상의 변화가 없는 소결체 제작이 가능한 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C04B 35/63452 (2013.01)
C08G 59/226 (2013.01)
C08G 59/4238 (2013.01)
C04B 2235/6026 (2013.01)
(72) 발명자
박혜영
경남 창원시 성산구 대정로40번길 7
김하은
경남 창원시 의창구 용동로 45
서하은
경남 창원시 의창구 태복산로13번길 29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415176080
과제번호 20194030202450
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지인력양성(에특)
연구과제명 가스터빈 고온부품 고효율화 융복합 연구 및 인력양성 고급트랙
기 여 율 1/3
과제수행기관명 창원대학교 산학협력단
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345344971
과제번호 2019R1D1A3A03103822
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 정밀 주조용 고기능성 세라믹 주형 제작을 위한 유·무기 바인더 시스템 및 전환 공정 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 창원대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345343932
과제번호 2020R1I1A3055553
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 R2R 공정에 적용 가능한 염분차발전용 복합 이온교환막 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 창원대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

세라믹 분말, 광경화성 단량체, 감광제 및 광개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물은 분산제 및 광흡수제를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 세라믹 분말은 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 총 중량% 대비 50 내지 85 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 광경화성 단량체는 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체 및 옥세탄 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체는 사이클로알리파틱 에폭시 수지, 글리시딜 에테르 수지 및 에폭시화 오일로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 사이클로알리파틱 에폭시 수지는 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트 (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylate) 및 1,2-에폭시-4-(2-메틸 옥시라닐)-1-메틸사이클로헥산 (1,2-epoxy-4-(2-methyl oxiranyl)-1-methylcyclohexane)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 글리시딜 에테르 수지는 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 테트라하이드록시형 에폭시 수지 및 에폭시화 폴리비닐페놀;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 비스페놀형 에폭시 수지는 비스페놀 A의 디글리시딜에테르, 비스페놀 F의 디글리시딜에테르 및 비스페놀 S의 디글리시딜에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

상기 노볼락형 에폭시 수지는 페놀노볼락 에폭시 수지, 크레졸노볼락 에폭시 수지 및 하이드록시벤즈알데히드페놀노볼락 에폭시 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며,

상기 테트라하이드록시형 에폭시 수지는 테트라하이드록시페닐메탄의 글리시딜에테르 및 테트라하이드록시벤조페논의 글리시딜에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 옥세탄 화합물은 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시메틸]벤젠, 3-에틸-3-(페녹시메틸)엑세탄, 디[(3-에틸-3-옥세타닐)메틸]에테르, 3-에틸-3-(2-에틸헥실옥시메틸)옥세탄, 3-에틸-3-(사이클로헥실옥시메틸)옥세탄, 페놀노볼락옥세탄, 1,3-비스[(3-에틸옥세단-3-일)메톡시]벤젠, 옥세타닐실세스퀴옥산 및 옥세타닐실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 감광제는 405 nm 파장 흡수가 가능한 2,4-이소프로필 티옥산톤(2,4-isopropyl thioxanthone), 벤조페놀(benzophenone) 및 부틸 벤질 프탈레이트(butyl benzyl phthalate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 광개시제는 디아릴요오드니윰 염, 방향족 오니윰 염, 트리아릴 설포니윰 염, 방향성 설퍼닐 설퍽소니윰 염 및 카바모일 설퍽소니윰 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 12

(S1) 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체 및 옥세탄 화합물을 혼합하여 광경화성 단량체를 제조하는 단계;

(S2) 상기 광경화성 단량체에 세라믹 분말, 감광제 및 광개시제를 첨가하는 단계; 및

(S3) 상기 혼합물을 혼합하여 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제조하는 단계;를 포함하

는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 (S2) 단계 후, 상기 혼합물에 분산제 및 광흡수제를 첨가하는 단계;를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 광양이온 중합이 가능한 에폭시를 포함하는 단량체에 옥세탄을 포함하는 단량체를 혼합하여 광경화 및 열경화가 가능하고, 우수한 기계적 특성 및 성형체의 균일한 가교밀도를 가지며, 소결 후에 형상의 변화가 없는 소결체 제작이 가능한 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세라믹 소재는 우수한 기계적 특성, 화학적/열적 안정성으로 우주 항공, 기계산업, 바이오 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 일반적으로, 세라믹 소재는 원하는 형상을 구현하기 위해 세라믹 분말에 결합제, 윤활제 등을 혼합한 후 금형에 주입하여 금형의 형상대로 성형체를 제작하는 가압성형, 압출성형, 사출성형, 젤-캐스팅 성형법 등을 사용한다. 금형을 사용한 성형체의 제작은 금형이 고가이며, 성형체 형상을 수정할 때 금형까지 새로 제작하기 때문에 제품의 수정은 공장 라인의 변경을 의미한다. 또한, 금형 제작법의 한계에 의해 복합한 3차원 형상 구현과 제어에는 한계가 있다. 게다가, 기존의 세라믹 제조업은 전통 제작 기술의 한계점을 극복하기 못해 낮은 생산성 및 높은 재고율 등의 문제점을 가지고 있다.

[0003] 따라서, 세계적으로 간단하고 정밀하면서 복잡한 형태의 부품 및 제품을 제작할 수 있는 세라믹 3D 프린팅 기법에 관심이 집중되고 있다. 3D 프린팅 기술은 단면으로 나누어진 3차원 디지털 데이터로부터 다양한 소재를 층별로 적층하여 복잡한 물체를 제조하는 기술이다. 3D 프린팅 기술은 금형을 사용하지 않고 복잡한 형상을 갖는 부품을 제작할 수 있으며, 3D 도면 수정을 통해 부품의 오류 및 결함의 수정이 용이하여 부품의 제작에 소요되는 비용과 시간을 절약할 수 있다. 3D 프린팅에 사용되는 재료로는 고분자, 금속 그리고 세라믹이 사용된다. 고분자는 3D 프린팅에 가장 많이 사용되고 있으며, 금속 또한 자동차, 선박, 항공기 부품을 제작하는데 많이 사용되고 있다. 하지만, 세라믹 소재의 3D 프린팅 기술은 난성형성과 복잡한 후처리 공정으로 인해 타소재에 비해 연구 및 개발 진행이 더딘 실정이다.

[0004] 3D 프린팅 방식은 인쇄 소재를 결합시키는 방식에 따라 분류할 수 있다. 먼저, 분말 소재의 3D 프린팅에는 분말 형태의 소재 위에, 레이저나 전자빔을 조사하여 선택적으로 용융 및 경화를 일으키는 분말 적층 용융 방식(Powder Bed Fusion, PBF)이 있으며, 이러한 방식은 입자와 입자를 결합시티기 위해 고에너지를 조사하여야 하고 결합 시에 발생하는 수축을 제어할 수 있는 고가의 장비가 사용된다. 한편, 유기 바인더에 의해 입자와 입자 사이를 결합시켜 3차원의 형상을 구현하는 3D 프린팅 기술로는 바인더 분무 적층 방식 (Binder jet, BJ), 광조형 적층 방식 (Stereo Lithography Apparatus, SLA), 디지털 광원 처리 방식(Digital Light Processing, DLP)이 있으며, 바인더의 종류에는 열가소성 및 광경화성 고분자가 사용될 수 있다. 특히, 광경화성 고분자를 사용하는 방식은 광경화 소재 또는 광경화 소재가 포함된 복합물에 UV 또는 가시광선 영역의 빛을 선택적으로 조사하여 원하는 형상을 제조하는 방식으로 상온에서 빠르게 경화가 가능하고 얇은 적층 두께와 정밀한 형상을 구현할 수 있다는 장점이 있다. 광경화 3D 프린팅은 1981년 나고야시공업연구소의 히데오 카다마에 의해 처음 보고되었으며, 세라믹 소재를 사용한 결과는 1996년 미국 미시간대학의 Griffith에 의해 처음 보고되었다.

[0005] DLP(Digital Light Processing) 기술은 빛에 의한 중합 반응으로 경화되는 모노머를 이용하여 빛을 선택적으로 조사하여 3차원 형상을 조형하는 방식으로, 높은 해상도 및 얇은 레이어의 구현이 가능하기 때문에, 고정밀 세라믹 부품 제작에 사용될 수 있고, 치밀화 후 고강도 세라믹 부품 제작을 제작할 수 있는 3d 프린팅 기술로서 바이오 및 우주항공 등의 분야에서 응용이 기대되고 있다. 이러한 DLP 3D 프린팅에서 세라믹 슬러리 제조기술은 핵심기술이다. 세라믹 소재의 DLP 3D 프린팅에 적용되기 위해서 세라믹 슬러리는 plate 및 레이어 표면에 균일

하게 도포되기 위해 충분한 유동성을 가지며 적층 공정이 진행되는 동안 세라믹 입자가 액상의 모노머에 균일하게 분산되어 있어야 한다. 또한, 모노머의 중합과정 동안 부피 변화가 일어나기 때문에, 뒤틀림 균열 등의 결함이 없는 치밀화된 세라믹 소결체를 얻기 위해서는 세라믹 입자의 고형분량은 가능한 높아야 한다. 따라서, 세라믹 소재의 성공적인 DLP 3D 프린팅을 위해서는 슬러리의 점도(모노머 내 세라믹 입자 고형분량), 슬러리의 광투과율, 빌의 산란/반사를 제어하기 위한 슬러리 내 광흡수제와 광개시제 함량 등의 변수가 제어된 세라믹 슬러리가 제조되어야 하며, 모노머 내부의 세라믹의 고형분량을 높이고, 입자의 균일한 분산을 위해 분산제의 첨가가 고려되어야 한다.

[0006] 일반적으로 DLP 3D 프린팅을 위한 세라믹 슬러리는 세라믹 분말에 광경화 바인더로 광경화성 모노머를 개시제/분산제/광흡수제와 함께 혼합하여 제조하고 있다. 적용되는 광경화성 모노머로는 라디칼 중합을 하는 아크릴/폴리올/폴리티올계 모노머와 양이온 중합을 하는 에폭시/비닐에테르/옥세탄 등이 있다. 양이온 중합에 사용되는 개시제는 짧은 영역의 파장에서 흡수되는 경향이 있어 장파장대 영역에서 흡수하는 감광제 또는 발색단을 사용하여 에너지 전달을 통해 광개시제를 여기시켜야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1957893호

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Sasaki, Hiroshi. "Curing properties of cycloaliphatic epoxy derivatives." Progress in organic coatings 58.2-3 (2007): 227-230.

(비특허문헌 0002) Kunze, Eckart, et al. "Experimental studies for the additive manufacturing of continuous fiber reinforced composites using UV-curing thermosets." (2021).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 광양이온 중합이 가능한 에폭시를 포함하는 단량체에 옥세탄을 포함하는 단량체를 혼합하여 광경화 및 열경화가 가능하고, 우수한 기계적 특성 및 성형체의 균일한 가교밀도를 가지며, 소결 후에 형상의 변화가 없는 소결체 제작이 가능한 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 광양이온 중합이 가능한 에폭시를 포함하는 단량체에 옥세탄을 포함하는 단량체를 혼합하여 광경화 및 열경화가 가능하고, 우수한 기계적 특성 및 성형체의 균일한 가교밀도를 가지며, 소결 후에 형상의 변화가 없는 소결체 제작이 가능한 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0013] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0014] 본 발명은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 감광제 및 광개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제공한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물은 분산제 및 광흡수제를 추가적으

로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 세라믹 분말은 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 총 중량% 대비 50 내지 85 중량%로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 광경화성 단량체는 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체 및 옥세탄 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체는 사이클로알리파틱 에폭시 수지, 글리시딜 에테르 수지 및 에폭시화 오일로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 사이클로알리파틱 에폭시 수지는 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥실 카복실레이트 (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylate) 및 1,2-에폭시-4-(2-메틸 옥시라닐)-1-메틸사이클로헥산 (1,2-epoxy-4-(2-methyl oxiranyl)-1-methylcyclohexane)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 글리시딜 에테르 수지는 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 테트라하이드록시형 에폭시 수지 및 에폭시화 폴리비닐페놀;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 비스페놀형 에폭시 수지는 비스페놀 A의 디글리시딜에테르, 비스페놀 F의 디글리시딜에테르 및 비스페놀 S의 디글리시딜에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 노볼락형 에폭시 수지는 페놀노볼락 에폭시 수지, 크레졸노볼락 에폭시 수지 및 하이드록시벤즈알데히드페놀노볼락 에폭시 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명에 있어서, 상기 테트라하이드록시형 에폭시 수지는 테트라하이드록시페닐메탄의 글리시딜에테르 및 테트라하이드록시벤조페논의 글리시딜에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 옥세탄 화합물은 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시메틸]벤젠, 3-에틸-3-(페녹시메틸)엑세탄, 디[(3-에틸-3-옥세타닐)메틸]에테르, 3-에틸-3-(2-에틸헥실옥시메틸)옥세탄, 3-에틸-3-(사이클로헥실옥시메틸)옥세탄, 페놀노볼락옥세탄, 1,3-비스[(3-에틸옥세단-3-일)메톡시]벤젠, 옥세타닐실세스퀴옥산 및 옥세타닐실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 발명에 있어서, 상기 감광제는 405 nm 파장 흡수가 가능한 2,4-이소프로필 티옥산톤(2,4-isopropyl thioxanthone), 벤조페놀(benzophenone) 및 부틸 벤질 프탈레이트(butyl benzyl phthalate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0026] 본 발명에 있어서, 상기 광개시제는 디아릴요오드니움 염, 방향족 오니움 염, 트리아릴 설포니움 염, 방향성 설퍼닐 설퍽소니움 염 및 카바모일 설퍽소니움 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0027] 또한, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0028] (S1) 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체 및 옥세탄 화합물을 혼합하여 광경화성 단량체를 제조하는 단계;

[0029] (S2) 상기 광경화성 단량체에 세라믹 분말, 감광제 및 광개시제를 첨가하는 단계; 및

[0030] (S3) 상기 혼합물을 혼합하여 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제조하는 단계.

[0031] 본 발명에 있어서, 상기 (S2) 단계 후, 상기 혼합물에 분산제 및 광흡수제를 첨가하는 단계;를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 및 이의 제조방법에서 언급된 모든 사항은 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 및 이의 제조방법은 광양이온 중합이 가능한 에폭시를 포함하는 단량체에 옥세탄을 포함하는 단량체를 혼합하여 광경화 및 열경화가 가능하고, 우수한 기계적

특성 및 성형체의 균일한 가교밀도를 가지며, 소결 후에 형상의 변화가 없는 소결체를 나타낼 수 있다.

[0034] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물(실시예 1)을 이용해 제조된 성형체 및 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 1(비교예 1)를 이용해 제조된 성형체의 광경화성 단량체 사용에 따른 중합속도 및 개시속도 개선을 확인한 그래프이다.

도 2은 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물(실시예 1)을 이용해 제조된 성형체 및 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 2(비교예 2)를 이용해 제조된 성형체의 광흡수제에 따른 형상 변화를 확인한 이미지이다.

도 3은 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물(실시예 1)을 이용해 제조된 성형체 및 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 3(비교예 3)를 이용해 제조된 성형체의 파괴강도를 확인한 그래프이다.

도 4은 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물(실시예 1)을 이용해 제조된 성형체 및 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 4(비교예 4)를 이용해 제조된 성형체의 열처리에 따른 형상 변화를 확인한 이미지이다.

도 5는 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물(실시예 1)을 이용해 제조된 성형체 및 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 3(비교예 3)를 이용해 제조된 성형체의 광조사 후 중합 진행에 따른 변화를 확인한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0037] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0038] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0039] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0040] **3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물**

[0041] 본 발명은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 감광제 및 광개시제를 포함하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제공한다.

[0042] 상기 세라믹 분말은 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 총 중량% 대비 50 내지 85 중량%로 포함될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 세라믹 분말은 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 점도 및 성형체의 강도를 제어하기 위한 구성이라 할 수 있다. 상기 세라믹 분말이 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 총 중량% 대비 50 중량% 미만일 경우 DLP 3D 프린팅을 이용해 제품 제조는 용이할 수 있으나 제품 품질 저하가 발생할 수 있다. 또한, 상기 세라믹 분말이 상기 3D 프린팅용 광양이온

경화성 세라믹 슬러리 조성물 총 중량% 대비 85 중량% 초과할 경우, 우수한 물성을 갖는 세라믹 성형체를 제조할 수는 있으나 높은 점도로 인해 3D 프린팅 시 문제점이 발생할 수 있다. 따라서, 상기 세라믹 분말은 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 총 중량% 대비 50 내지 85 중량%로 포함되는 것이 가장 바람직하다.

[0043] 상기 세라믹 분말은 알루미늄, 지르코니아, 실리카, 코디에라이트, 뮬라이트, 마그네시아, 타이타니아 등의 산화물계일 수 있고, SiC, TiC, Si_3N_4, AlN, TiN, BN 등과 같은 비산화물계일 수 있다. 또한, 바륨타이타네이트, PZT(lead zirconium titanate), 산화물 페라이트와 같은 복합 산화물계이거나, 옥시나이트라이드계인 질화물의 혼합물이거나, 글라스 세라믹 분말 또는 유리 프릿(frit) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0044] 상기 광경화성 단량체는 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 총 중량% 대비 10 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 상기 광경화성 단량체를 포함함으로써, 광경화 및 열경화가 가능하여 경화 시 우수한 기계적 특성 및 성형체의 균일한 가교밀도를 가지며, 소결 후에 형상의 변화가 없는 소결체를 제작할 수 있다.

[0045] 상기 광경화성 단량체는 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체 및 옥세탄 화합물의 혼합물일 수 있다.

[0046] 상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체는 사이클로알리파틱 에폭시 수지, 글리시딜 에테르 수지 및 에폭시화 오일로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0047] 상기 사이클로알리파틱 에폭시 수지는 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트 (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylate) 및 1,2-에폭시-4-(2-메틸 옥시라닐)-1-메틸사이클로헥산 (1,2-epoxy-4-(2-methyl oxiranyl)-1-methylcyclohexane)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0048] 상기 글리시딜 에테르 수지는 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 테트라하이드록시형 에폭시 수지 및 에폭시화 폴리비닐페놀;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0049] 상기 비스페놀형 에폭시 수지는 비스페놀 A의 디글리시딜에테르, 비스페놀 F의 디글리시딜에테르 및 비스페놀 S의 디글리시딜에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0050] 상기 노볼락형 에폭시 수지는 페놀노볼락 에폭시 수지, 크레졸노볼락 에폭시 수지 및 하이드록시벤즈알데히드페놀노볼락 에폭시 수지로 이루어진 군으루부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0051] 상기 테트라하이드록시형 에폭시 수지는 테트라하이드록시페닐메탄의 글리시딜에테르 및 테트라하이드록시벤조페논의 글리시딜에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0052] 상기 옥세탄 화합물은 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시메틸]벤젠, 3-에틸-3-(페녹시메틸)옥세탄, 디[(3-에틸-3-옥세타닐)메틸]에테르, 3-에틸-3-(2-에틸헥실옥시메틸)옥세탄, 3-에틸-3-(사이클로헥실옥시메틸)옥세탄, 페놀노볼락옥세탄, 1,3-비스[(3-에틸옥세단-3-일)메톡시]벤젠, 옥세타닐실세스퀴옥산 및 옥세타닐실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0053] 상기 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체는 개시의 속도는 빠를 수 있으나, 중합이 진행되는 속도가 자유라디칼 반응에 비해 느리다. 그러나, 상기 옥세탄 화합물과 에폭시 단량체를 배합함으로써 높은 에폭시 점도를 낮추어 줄 수 있는 효과를 나타낼 수 있다. 또한, 반응속도가 크게 가속화되어, 신속한 경화가 가능하며, 에폭시 단량체만을 이용한 경우와 비교하여 현저히 높은 경화성을 가질 수 있다.

[0054] 상기 에폭시 단량체와 옥세탄 단량체는 광양이온 중합을 하며, 이 반응은 광조사가 끝난 후에도 광이나 열에 의해 추가적인 중합이 진행될 수 있어 빛의 침투깊이 한계로 인해 불균일하게 형성된 성형체의 가교밀도를 상기 추가적인 중합을 통해 균일하게 할 수 있다.

[0055] 상기 감광제는 장파장대의 에너지를 흡수 가능한 물질로, 상기 장파장은 400 내지 700 nm 파장 범위일 수 있고, 가장 바람직하게는 405 nm 파장 흡수가 가능한 물질일 수 있다. 또한, 상기 감광제는 2,4-이소프로필 티옥산톤(2,4-isopropyl thioxanthone), 벤조페놀(benzophenone) 및 부틸 벤질 프탈레이트(butyl benzyl phthalate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0056] 상기 감광제는 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 총 중량% 대비 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[0057] 상기 광개시제는 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 총 중량% 대비 1 내지 15 중량%로

포함될 수 있다.

[0058] 또한, 상기 광개시제는 디아릴요오드니윰 염, 방향족 오니윰 염, 트리아릴 설포니윰 염, 방향성 설퍼닐 설퍽소니윰 염 및 카바모일 설퍽소니윰 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0059] 상기 광개시제는 장파장대의 에너지를 흡수할 수 없기 때문에 상기 감광제가 에너지를 흡수하여 생성된 물질이 상기 광개시제와 반응하여 개시 양이온을 생성할 수 있으며, 이를 간접 개시 시스템이라 할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물은 분산제 및 광흡수제를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0061] 상기 분산제는 상기 세라믹 분말의 고형분량을 높이고 유동성 저하 문제를 개선하기 위해 첨가될 수 있으며, 상기 분산제는 상기 세라믹 분말의 1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.

[0062] 상기 광흡수제는 광경화 3D 프린팅에 적용 시 조사되는 빛이 세라믹 입자에 의해 충동하면서 빛의 산란이 일어나게 된다. 이러한 현상은 빛이 조사되지 않은 부분까지 중합반응을 일으켜 정밀한 치구를 갖는 성형체를 제작하는데 문제점이 될 수 있다. 따라서, 상기 조사되는 빛을 산란시키지 않고 흡수할 수 있도록 상기 광흡수제가 첨가될 수 있다.

[0063] 상기 광흡수제는 이색성염료인 Red 염료(아조계 염료), Blue 염료(안트라퀴논계 염료), Black 염료(아조계 염료) 등이 사용될 수 있다.

[0064] 상기 RED 염료 (아조계 염료)는 Sudan Ⅱ(1-(2,4-Xylyazo)2-naphthol), Sudan Red 7B, Sudan Orange G, Sudan red G 일 수 있다.

[0065] 상기 Bled 염료 (안트라퀴논계 염료)는 Sudan Blue Ⅱ, Solvent Blue 59 일 수 있다.

[0066] 상기 Black 염료(아조계 염료)는 Sudan Black B 일 수 있다.

[0068] **3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 제조방법**

[0069] 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0070] (S1) 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체 및 옥세탄 화합물을 혼합하여 광경화성 단량체를 제조하는 단계;

[0071] (S2) 상기 광경화성 단량체에 세라믹 분말, 감광제 및 광개시제를 첨가하는 단계; 및

[0072] (S3) 상기 혼합물을 혼합하여 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제조하는 단계.

[0073] 상기 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물은 앞서 언급한 바와 같다.

[0074] 상기 (S1) 단계는 광경화성 단량체를 제조하는 단계로, 광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체 및 옥세탄 화합물을 1 내지 8 : 2 내지 9 (광양이온 중합이 가능한 에폭시 단량체 : 옥세탄 화합물)의 중량비로 혼합할 수 있다.

[0075] 상기 (S2) 단계 후, 상기 혼합물에 분산제 및 광흡수제를 첨가하는 단계;를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0076] 상기 (S3) 단계는 상기 광경화성 단량체, 세라믹 분말, 감광제 및 광개시제를 혼합하는 단계;일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 광경화성 단량체, 세라믹 분말, 감광제 및 광개시제를 보다 균일한 분산을 위해 교반기를 이용해 250 내지 2,000 rpm으로 1 내지 60분 동안 교반하면서 혼합할 수 있다.

[0078] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려 주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0079] **실시예 1. 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 제조**

[0080] 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트 (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylate) 및 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄을 5:5의 중량부로 혼합하여 광경화성 단량체를 제조하였다. 상기 광경화성 단량체에 광개시제 p-옥틸옥시-페닐-페닐 요오도늄 헥사푸아로안티모네이트 (p-octyloxy-phenyl-phenyl iodonium hexafuaroantimonate)를 상기 광경화성 단량체 총 중량 대비 4.0 중량부 및 감광제로 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤 (1-chloro-4-propoxythioxanthone)을 상기 광개시제 총 중량 대비 1.0 중량부를 첨가하였다. 상기 혼합물에 용융 실리카 (9 ㎛, 시벨코 사)를 2.5 : 7.5 중량부로 혼합하고, 이때 균일한 혼합 및 분산을 위해 분산제로 BYK-111(비와이케이 사)을 상기 용융 실리카 총 중량부의 1 중량% 첨가하고, 광흡수제로 Sudan black B(시그마알드리치 사)를 상기 용융 실리카 총 중량 대비 0.1 중량부 첨가하였다. 상기 준비된 혼합물을 페이스트 믹서를 사용하여 1,200 rpm으로 5분 동안 교반하여 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0081] **비교예 1. 지환식 에폭시 수지를 단독으로 사용한 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 1 제조**

[0082] 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트 (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylate)에 광개시제 p-옥틸옥시-페닐-페닐 요오도늄 헥사푸아로안티모네이트 (p-octyloxy-phenyl-phenyl iodonium hexafuaroantimonate)를 상기 광경화성 단량체 총 중량 대비 4.0 중량부 및 감광제로 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤 (1-chloro-4-propoxythioxanthone)을 상기 광개지제 총 중량 대비 1.0 중량부를 첨가하였다. 상기 혼합물에 용융 실리카 (9 ㎛, 시벨코 사)를 2.5 : 7.5 중량부로 혼합하고, 이때 균일한 혼합 및 분산을 위해 분산제로 BYK-111(비와이케이 사)을 상기 용융 실리카 총 중량부의 1 중량% 첨가하고, 광흡수제로 Sudan black B(시그마알드리치 사)를 상기 용융 실리카 총 중량 대비 0.1 중량부 첨가하였다. 상기 준비된 혼합물을 페이스트 믹서를 사용하여 1,200 rpm으로 5분 동안 교반하여 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 1을 제조하였다.

[0083] **비교예 2. 지환식 에폭시 수지 및 옥세탄 수지를 혼합하고 광흡수제를 사용하지 않은 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 2 제조**

[0084] 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트 (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylate) 및 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄을 5:5의 중량부로 혼합하여 광경화성 단량체를 제조하였다. 상기 광경화성 단량체에 광개시제 p-옥틸옥시-페닐-페닐 요오도늄 헥사푸아로안티모네이트 (p-octyloxy-phenyl-phenyl iodonium hexafuaroantimonate)를 상기 광경화성 단량체 총 중량 대비 4.0 중량부 및 감광제로 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤 (1-chloro-4-propoxythioxanthone)을 상기 광개시제 총 중량 대비 1.0 중량부를 첨가하였다. 상기 혼합물에 용융 실리카 (9 ㎛, 시벨코 사)를 2.5 : 7.5 중량부로 혼합하고, 이때 균일한 혼합 및 분산을 위해 분산제로 BYK-111(비와이케이 사)을 상기 용융 실리카 총 중량부의 1 중량% 첨가하였다. 상기 준비된 혼합물을 페이스트 믹서를 사용하여 1,200 rpm으로 5분 동안 교반하여 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 2를 제조하였다.

[0085] **비교예 3. 지환식 에폭시 수지 및 옥세탄 수지를 혼합하고 감광제를 사용하지 않은 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 3 제조**

[0086] 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트 (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylate) 및 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄을 5:5의 중량부로 혼합하여 광경화성 단량체를 제조하였다. 상기 광경화성 단량체에 광개시제 p-옥틸옥시-페닐-페닐 요오도늄 헥사푸아로안티모네이트 (p-octyloxy-phenyl-phenyl iodonium hexafuaroantimonate)를 상기 광경화성 단량체 총 중량 대비 4.0 중량부를 첨가하였다. 상기 혼합물에 용융 실리카 (9 ㎛, 시벨코 사)를 2.5 : 7.5 중량부로 혼합하고, 이때 균일한 혼합 및 분산을 위해 분산제로 BYK-111(비와이케이 사)을 상기 용융 실리카 총 중량부의 1 중량% 첨가하고, 광흡수제로 Sudan black B(시그마알드리치 사)를 상기 용융 실리카 총 중량 대비 0.1 중량부 첨가하였다. 상기 준비된 혼합물을 페이스트 믹서를 사용하여 1,200 rpm으로 5분 동안 교반하여 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 3을 제조하였다.

[0087] **비교예 4. 아크릴레이트 수지를 사용한 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 4 제조**

[0088] 광라디칼 중합을 하는 아크릴레이트계 단량체인 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate, 시그마알드리치 사)에 광개시제로 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일) 포스핀 옥사이드(phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide, 시그마알드리치 사)을 상기 단량체 총 중량 대비 4.0

중량부로 혼합하였다. 상기 혼합물에 용융 실리카 (9 ㎛, 시벨코 사)를 2.5 : 7.5 중량부로 혼합하고, 이때 균일한 혼합 및 분산을 위해 분산제로 BYK-111(비와이케이 사)을 상기 용융 실리카 총 중량부의 1 중량% 첨가하고, 광흡수제로 Sudan black B(시그마알드리치 사)를 상기 용융 실리카 총 중량 대비 0.1 중량부 첨가하였다. 상기 준비된 혼합물을 페이스트 믹서를 사용하여 1,200 rpm으로 5분 동안 교반하여 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 4를 제조하였다.

[0089] **실험예 1. 지환식 에폭시 수지 및 옥세탄 혼합 광경화성 단량체 사용에 따른 중합속도 및 개시속도 개선 확인**

[0090] 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물에서 지환식 에폭시 수지와 옥세탄을 혼합한 광경화성 단량체를 사용했을 때 중합속도 및 개시속도가 개선됨을 확인하기 위해, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 세라믹 슬러리 조성물의 중합속도 및 개시속도를 측정하였으며, 이를 하기 [표 1] 및 도 1에 나타내었다.

표 1

[0091]

	Onset (Sec.)	Peak (Sec.)
실시예 1	15.8	56.2
비교예 1	17.1	25.6

[0092] 상기 [표 1] 및 도 1(a)를 참조하면, 지환식 에폭시와 옥세탄을 혼합하여 사용한 실시예 1이 지환식 에폭시만을 사용한 비교예 1 보다 중합속도 및 개시속도가 개선됨을 확인할 수 있다. 또한, 도 1(b)는 도 1(a) 그래프를 시간에 대해 적분하여 나타낸 광중합 전환율에 대한 그래프로, 도 1(b)를 참조하면, 지환식 에폭시를 옥세탄과 혼합 사용하여 중합속도(도 1(b)의 기울기)가 개선되고, 전환도(도 1(b)의 Y축 값) 또한 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0093] **실험예 2. 광흡수제 사용에 따른 성형체의 형상변화 확인**

[0094] 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 3D 프린팅 적용 가능성을 확인하기 위해, 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 세라믹 슬러리 조성물을 DLP 3D 프린터를 이용하여 3차원 형상을 제작하였다. 상기 3D 프린터는 고점도의 세라믹 슬러리의 인쇄가 가능하며, 세라믹 슬러리가 프린터의 플레이트에 압출되면 블레이드가 이동하며 플레이트에 슬리러를 균일하게 도포하고 그 위에 빛을 조사하여 한 레이어를 경화시켰다. 이러한 압출-도포-경화의 과정을 반복하여 3차원 형상을 구현하였다. 광조사를 위해 사용된 광원은 405 nm의 파장과 60 W의 출력을 갖는 빔 프로젝터를 사용하였으며, 이를 도 2에 나타내었다.

[0095] 도 2를 참조하면, (a) 광흡수제를 사용하지 않은 비교예 2는 빛이 세라믹 입자에 부딪혀 광산란을 일으켜 빛이 직접적으로 조사되지 않은 부분까지 경화되었으나, (b) 광흡수제를 사용한 실시예 1은 산란된 빛을 광흡수제가 흡수하여 원하는 형상 및 치수로 성형체가 제작되었음을 확인할 수 있다.

[0096] **실험예 3. 파괴강도 확인**

[0097] 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 파괴 강도를 확인하기 위해, 상기 실시예 1 및 비교예 4에서 제조된 세라믹 슬러리 조성물을 DLP 3D 프린터를 이용하여 3차원 형상을 제작하였다. 상기 제작된 성형체를 150 ℃에서 4시간 열처리 후의 강도(리빙특성 확인), 1250 ℃에서 3시간 열처리 후의 소결 강도를 측정하였으며, 이를 도 3에 나타내었다.

[0098] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물을 이용한 성형체(실시예 1)는 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 4를 이용한 성형체(비교예 4)에 비해 높은 강도를 발현하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 양이온 중합으로 리빙특성으로 인해 150 ℃ 열처리 이후 성형강도는 더욱 향상되어 189.8 MPa의 성형강도를 발현하였으며, 1250 ℃에서 3시간 열처리 후에는 6.3 MPa 강도를 확보한 것을 확인할 수 있다.

[0099] **실험예 4. 시험편 형상 변화 확인**

[0100] 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 열처리에 따른 시험편 형상 변화를 확인하기 위해, 상기 실시예 1 및 비교예 4에서 제조된 세라믹 슬러리 조성물을 DLP 3D 프린터를 이용하여 3차원 형상을 제작하였다. 상기 제작된 성형체를 150 ℃에서 4시간 열처리하고, 1250 ℃에서 3시간 열처리한 후 성형체의 형상 변화를 확인하였으며, 이를 도 4에 나타내었다.

[0101] 도 4를 참조하면, (a) 비교 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물 4를 이용한 성형체(비교예 4)는 3D 프린팅 후와 150 ℃ 열처리 후에는 형상의 건전한 형상을 유지하였으며, 1250 ℃ 열처리 후에는 성형체의 수축으로 인한 형상의 변형이 발생하였음을 확인할 수 있다. 반면, (b) 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물을 이용한 성형체(실시예 1)는 3D 프린팅 후, 150 ℃ 열처리 후, 그리고 1250 ℃ 열처리 후에도 모두 건전한 형상의 성형체의 유지가 가능함을 확인할 수 있다.

[0102] **실험예 5. 감광제 첨가에 따른 성형체의 중합진행 확인**

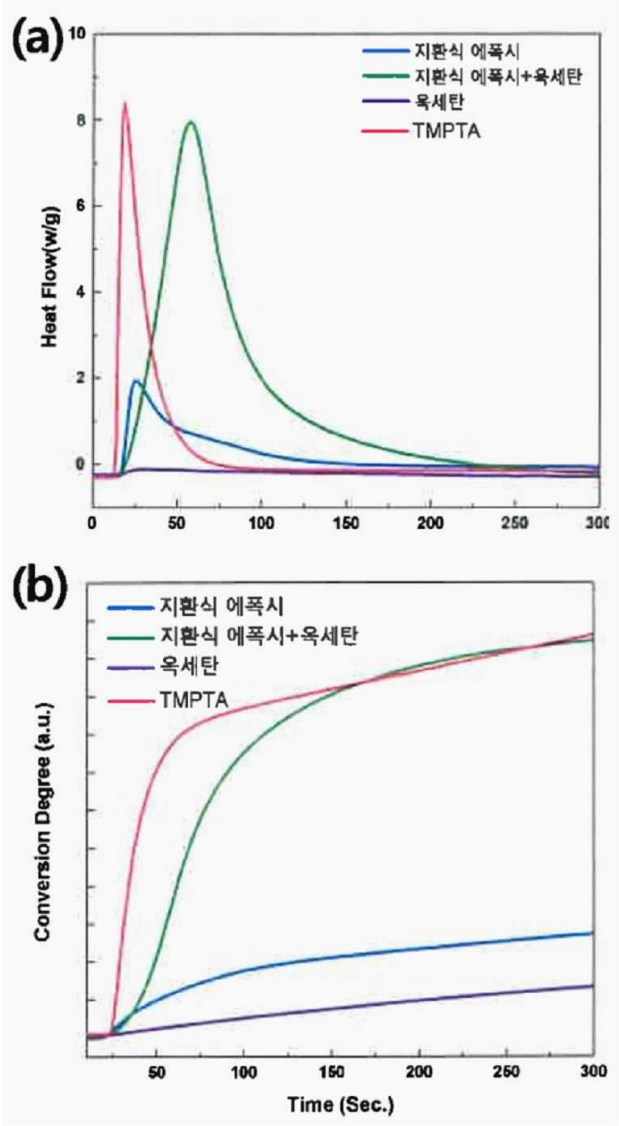
[0103] 본 발명에 따른 3D 프린팅용 광양이온 경화성 세라믹 슬러리 조성물의 감광제 첨가에 따른 시험편 중합 진행을 확인하기 위해, 상기 실시예 1 및 비교예 3에서 제조된 세라믹 슬러리 조성물을 DLP 3D 프린터를 이용하여 3차원 형상을 제작하였다. 상기 제작된 성형체를 405nm의 파장을 갖는 빔 프로젝터를 광원으로 사용하여 광조사를 진행하였으며, 이를 도5에 나타내었다.

[0104] 도 5를 참조하면, 감광제를 첨가하지 않은 비교예 3은 광조사가 이루어 졌으나 중합이 진행되지 않은 반면, 본 감광제를 첨가한 실시예 1은 광조사 후에 중합이 진행되어 원하는 형상으로 성형체가 제작되었음을 확인할 수 있다.

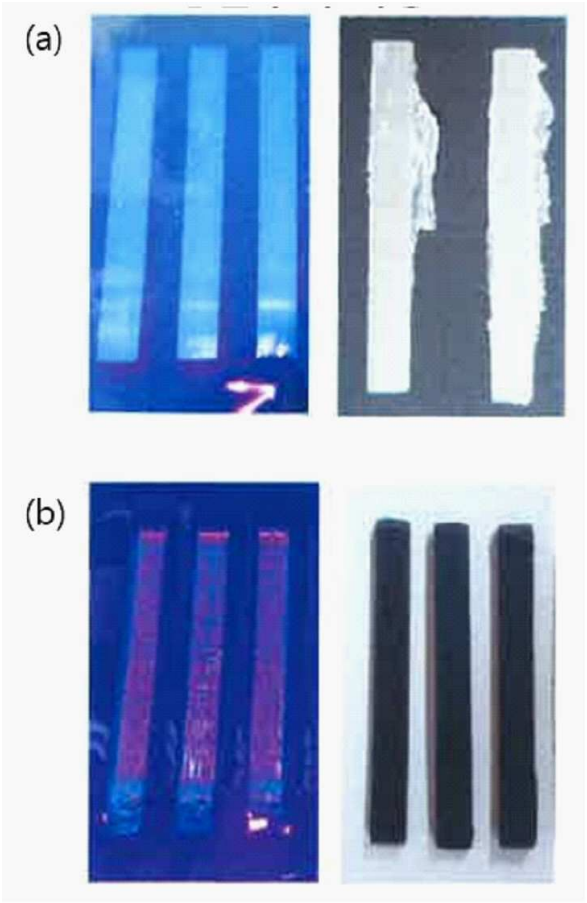
[0105] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

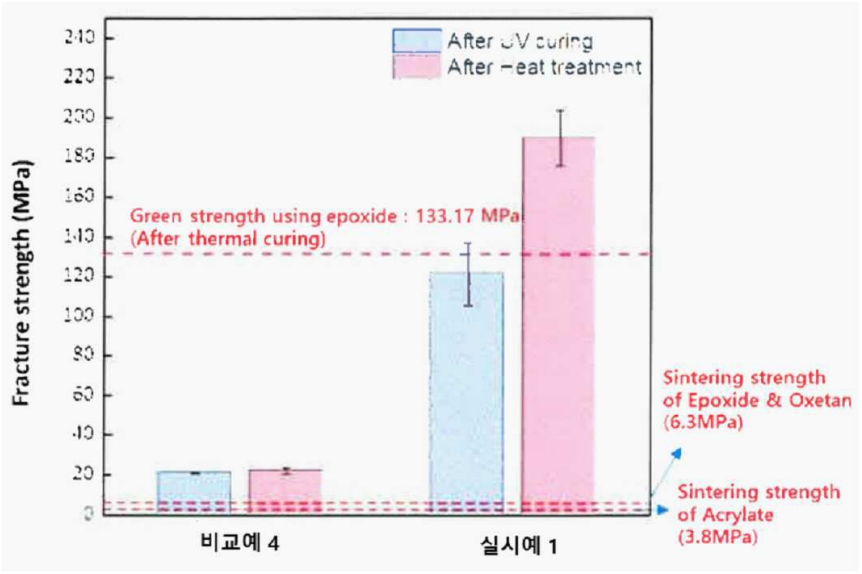
도면1


(a)
지환식 에폭시
지환식 에폭시+옥세탄
옥세탄
TMPTA
Heat Flow(w/g)
0
2
4
6
8
10
0
50
100
150
200
250
300
(b)
지환식 에폭시
지환식 에폭시+옥세탄
옥세탄
TMPTA
Conversion Degree (a.u.)
50
100
150
200
250
300
Time (Sec.)

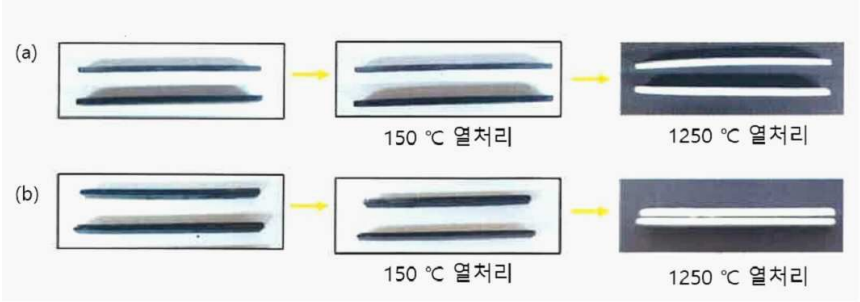
도면2


(a)
(b)

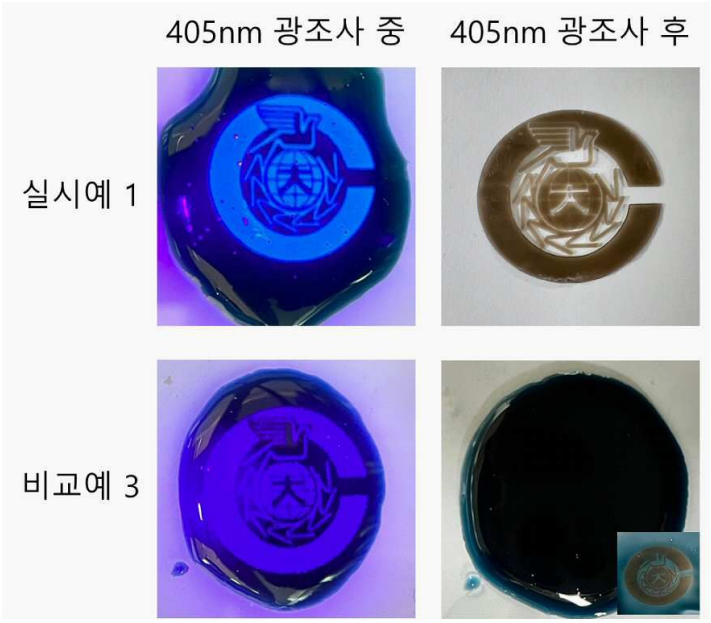
도면3


After UV curing
After Heat treatment
Fracture strength (MPa)
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Green strength using epoxide : 133.17 MPa
(After thermal curing)
Sintering strength
of Epoxide & Oxetan
(6.3MPa)
Sintering strength
of Acrylate
(3.8MPa)
비교예 4
실시예 1

도면4


(a)
150 ℃ 열처리
1250 ℃ 열처리
(b)
150 ℃ 열처리
1250 ℃ 열처리

도면5


405nm 광조사 중
405nm 광조사 후
실시예 1
비교예 3