



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0002733
 (43) 공개일자 2018년01월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29B 15/08 (2006.01) *B29C 64/118* (2017.01)
C08J 5/04 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01) *C08L 59/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B29B 15/08 (2013.01)
B29C 64/118 (2017.08)
- (21) 출원번호 10-2017-7034480
- (22) 출원일자(국제) 2016년10월05일
 심사청구일자 2017년11월29일
- (85) 번역문제출일자 2017년11월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/079605
- (87) 국제공개번호 WO 2017/130469
 국제공개일자 2017년08월03일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2016-012209 2016년01월26일 일본(JP)

- (71) 출원인
 후지타 마사노리
 일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 4-21-19
- (72) 발명자
 후지타 마사노리
 일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 4-21-19
- (74) 대리인
 두호특허법인

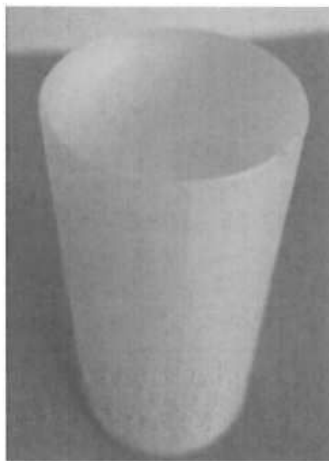
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **3차원 조형물의 제조방법 및 3차원 조형물 제조용 필라멘트**

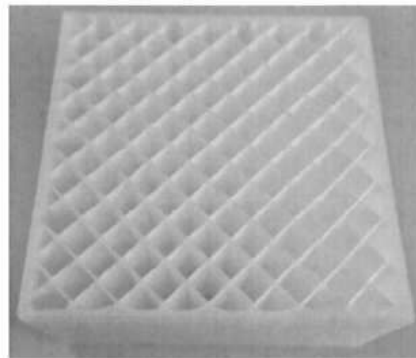
(57) 요약

범용 열가소성 수지를 이용한 3차원 조형물 제조용 필라멘트 및 당해 필라멘트를 이용한 3차원 조형물의 제조방법을 제공한다. 열용해 적층 방식에 의한 3차원 조형물의 제조방법으로서, 상기 제조방법이 글라스 울을 충전한 글라스 울 충전 열가소성 수지를 용융하는 용융 공정, 용융한 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지를 적층하는 적층 공정을 포함하는, 3차원 조형물의 제조방법.

대표도 - 도5



(A)



(B)

(52) CPC특허분류

B33Y 70/00 (2013.01)

C08J 5/043 (2013.01)

C08K 7/14 (2013.01)

C08L 23/12 (2013.01)

C08L 59/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

열용해 적층 방식에 의한 3차원 조형물의 제조방법으로서, 상기 제조방법이, 글라스 울을 충전한 글라스 울 충전 열가소성 수지를 용융하는 용융 공정, 용융한 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지를 적층하는 적층 공정, 을 포함하는, 3차원 조형물의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지 중의 글라스 울의 충전량이 5~40중량%인, 3차원 조형물의 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지 중의 글라스 울의 충전량이 15~25중량%인, 3차원 조형물의 제조방법.

청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지가 폴리프로필렌 또는 폴리아세탈인 3차원 조형물의 제조방법.

청구항 5

열용해 적층 방식에 의한 3차원 조형물 제조용 필라멘트로서, 상기 필라멘트가, 글라스 울을 충전한 글라스 울 충전 열가소성 수지인, 3차원 조형물 제조용 필라멘트.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지 중의 글라스 울의 충전량이 5~40중량%인, 3차원 조형물 제조용 필라멘트.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지 중의 글라스 울의 충전량이 15~25중량%인, 3차원 조형물 제조용 필라멘트.

청구항 8

청구항 5 내지 7 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 수지가 폴리프로필렌 또는 폴리아세탈인 3차원 조형물 제조용 필라멘트.

청구항 9

청구항 5 내지 8 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필라멘트는 직경이 1.75mm~2.85mm, 길이가 적어도 50cm 이상인, 3차원 조형물 제조용 필라멘트.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 3차원 조형물의 제조방법 및 3차원 조형물 제조용 필라멘트에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 3D 프린터는 3DCAD, 3DCG 데이터를 설계도로 해서 그 단면형상을 적층해 나감으로써 3차원 조형물을 제조하는 기기이다. 3D 프린터는 다양한 방식을 이용한 것이 알려져 있다. 대표적인 방식으로, 열로 용융한 열가소성 수지(필라멘트)를 조금씩 적층해 나가는 열융해 적층 방식(Fused Deposition Modeling: FDM 방식), 용융한 액상 수지에 자외선 등을 조사하여 조금씩 경화시켜 성형하는 광학 조형 방식, 분말 수지에 접착제를 분사하는 분말 소결 적층 조형 방식, 잉크젯 방식 등을 들 수 있다.

[0003] 상기 방식 중에서 FDM 방식의 3D 프린터는,

[0004] (1) 먼저, 열가소성 수지로 형성한 필라멘트를 조형 헤드 내의 폴리로 압출하는 것,

[0005] (2) 이어서 전기 히터로 필라멘트를 용융하면서, 압출된 열가소성 수지를 조형 테이블에 눌러붙이도록 적층을 하는 것,

[0006] 에 의해 3차원 조형물을 제조할 수 있다(특허문헌 1 참조).

[0007] 그런데 FDM 방식의 3D 프린터에 사용하는 필라멘트는 열가소성 수지의 종류에 따라서는 조형물을 제조할 때 수축으로 인해 휨이 발생한다는 문제가 알려져 있다(특허문헌 2 참조). 그렇기 때문에 특허문헌 2에 기재되어 있는 발명에서는 중량평균 분자량이 50,000~400,000인 폴리락트산 수지(A) 100중량부에 대해, 방향족 비닐계 단량체(b1) 20중량% 이상과 시안화 비닐계 단량체(b2) 15중량% 이상을 함유하는 단량체 혼합물을 중합해서 이루어지면서, 중량평균 분자량이 50,000~400,000인 스티렌계 수지(B1) 10~90중량부 및/또는 폴리에스테르, 열가소성 엘라스토퍼 및 그래프트 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 유리전이온도가 20℃ 이하인 열가소성 수지(B2) 5~400중량부 및/또는 에스테르계 가소제(B3) 5~30중량부를 배합해서 이루어지는 열융해 적층 방식 삼차원 조형용 소재를 제공함으로써, 제작한 조형물에 휨이 발생하는 것을 억제하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 국제공개 제2008/112061호

(특허문헌 0002) 일본국 특허공보 제5751388호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 최근 FDM 방식의 3D 프린터는 저가격화가 진행되어 학교나 일반 가정 등으로 도입이 확대되고 있다. 앞으로 학교나 일반 가정 등에서 3D 프린터가 보다 활용되기 위해서는 3차원 조형물 제조용 필라멘트의 보급도 중요한 요소가 된다. 그러나 상기 특허문헌 2에 기재되어 있는 3차원 조형물 제조용 소재(필라멘트)는 FDM 방식의 삼차원 조형용으로 특별히 개발된 수지이며, 범용 열가소성 수지는 아니다. 이에, 전세계에서 쉽게 입수할 수 있는 범용 열가소성 수지를 기본 재료로 하면서 FDM 방식의 삼차원 조형물 제조용 필라멘트로 사용해도 휨 등이 발생하지 않아 고정밀 3차원 조형물을 제조 가능한 필라멘트의 개발이 요구되고 있다.

[0010] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것이며, 예의 연구를 한 결과,

[0011] (1) 열가소성 수지 중에 글라스 울(Glass Wool; 유리 단섬유)을 충전한 필라멘트를 사용하면, 열가소성 수지를 용융·냉각했을 때 열가소성 수지의 수축률이 저감됨으로써 휨의 발생이 억제되어 높은 치수 정밀도의 적층 성형이 가능해지는 것,

[0012] (2) 그 결과, FDM 방식의 3D 프린터에 의한 3차원 조형물 제조용 필라멘트의 재료로서 범용 열가소성 수지를 사용할 수 있는 것,

[0013] 을 새롭게 발견하였다.

[0014] 즉, 본 발명의 목적은 범용 열가소성 수지를 이용한 3차원 조형물 제조용 필라멘트 및 당해 필라멘트를 이용한 3차원 조형물의 제조방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 이하에 나타내는 3차원 조형물의 제조방법 및 3차원 조형물 제조용 필라멘트에 관한 것이다.

[0016] (1) 열용해 적층 방식에 의한 3차원 조형물의 제조방법으로서, 상기 제조방법이,

[0017] 글라스 울을 충전한 글라스 울 충전 열가소성 수지를 용융하는 용융 공정,

[0018] 용융한 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지를 적층하는 적층 공정,

[0019] 을 포함하는 3차원 조형물의 제조방법.

[0020] (2) 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지 중의 글라스 울의 충전량이 5~40중량%인, 상기 (1)에 기재된 3차원 조형물의 제조방법.

[0021] (3) 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지 중의 글라스 울의 충전량이 15~25중량%인, 상기 (2)에 기재된 3차원 조형물의 제조방법.

[0022] (4) 상기 열가소성 수지가 폴리프로필렌 또는 폴리아세탈인 상기 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 3차원 조형물의 제조방법.

[0023] (5) 열용해 적층 방식에 의한 3차원 조형물 제조용 필라멘트로서,

[0024] 상기 필라멘트가 글라스 울을 충전한 글라스 울 충전 열가소성 수지인 3차원 조형물 제조용 필라멘트.

[0025] (6) 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지 중의 글라스 울의 충전량이 5~40중량%인, 상기 (5)에 기재된 3차원 조형물 제조용 필라멘트.

[0026] (7) 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지 중의 글라스 울의 충전량이 15~25중량%인, 상기 (5) 또는 (6)에 기재된 3차원 조형물 제조용 필라멘트.

[0027] (8) 상기 열가소성 수지가 폴리프로필렌 또는 폴리아세탈인 상기 (5)~(7) 중 어느 하나에 기재된 3차원 조형물 제조용 필라멘트.

[0028] (9) 상기 필라멘트는 직경이 1.75mm~2.85mm, 길이가 적어도 50cm 이상인, 상기 (5)~(8) 중 어느 하나에 기재된 3차원 조형물 제조용 필라멘트.

발명의 효과

[0029] FDM 방식에 의한 3차원 조형물 제조시, 열가소성 수지에 글라스 울을 충전한 글라스 울 충전 열가소성 수지를 이용함으로써 수축률을 저감화할 수 있다. 그 결과, 힘을 억제하여 높은 치수 정밀도로 제조한 3차원 조형물이 가능해진다. 따라서, 종래에는 FDM 방식에 의한 3차원 조형물의 제조에 이용되지 않았던 열수축률이 큰 범용 열가소성 수지를, FDM 방식에 의한 3차원 조형물 제조용 재료로서 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 도면 대응 사진으로, 도 1(A)는 글라스 울의 사진, 도 1(B)는 글라스 파이버의 사진이다.

도 2는 도면 대응 사진으로, 실시예 2에서 제작한 필라멘트의 사진이다.

도 3은 도면 대응 사진으로, 비교예 2에서 도 3(A)는 적층 개시 전 조형 테이블의 사진, 도 3(B)는 조형 테이블의 구멍에 열가소성 수지를 집어넣고, 적층한 열가소성 수지가 조형 테이블에서 박리되지 않도록 적층하고 있는 사진, 도 3(C)는 조형 테이블의 구멍에 집어넣은 열가소성 수지층의 위에 열가소성 수지를 더 적층하고, 3차원 조형물을 엮기 위한 래프트(뗏목)를 제작중인 사진, 도 3(D)는 래프트 제작중인 3D 프린터의 노즐 사진, 도 3(E)는 조형 테이블 위에서 수축으로 인해 조형 테이블의 구멍에 메워 넣은 열가소성 수지가 박리되어, 폴리프로필렌 본래의 "싱크 마크" "휨"이 발생한 직후의 사진이다.

도 4는 도면 대응 사진으로, 도 4(A)는 실시예 5에서 제작한 3차원 조형물의 사진, 도 4(B)는 실시예 6에서 제

작한 3차원 조형물의 사진이다.

도 5(A) 및 도 5(B)는 도면 대응 사진으로, 실시예 6에서 제작한 3차원 조형물의 사진이다.

도 6은 도면 대응 사진으로, 도 6(A)는 실시예 8에서 제작한 3차원 조형물의 사진, 도 6(B)는 실시예 9에서 제작한 3차원 조형물의 사진, 도 6(C)는 실시예 10에서 제작한 3차원 조형물의 사진이고, 도 6(D)는 도 6(C)의 확대 사진이다.

도 7은 도면 대응 사진으로, 도 7(A)는 조형 테이블의 구멍에 집어넣은 열가소성 수지층의 위에 열가소성 수지를 더 적층하고, 3차원 조형물을 엮기 위한 래프트(뗏목)를 제작중인 사진, 도 7(B)는 래프트 위에 열가소성 수지를 적층한 사진, 도 7(C)는 실시예 11에서 제작한 3차원 조형물의 사진이다.

도 8은 도면 대응 사진으로, 도 8(A)는 조형 테이블의 구멍에 집어넣은 열가소성 수지층의 위에 열가소성 수지를 더 적층하고, 3차원 조형물을 엮기 위한 래프트(뗏목)를 제작중인 사진, 도 8(B)는 래프트 위에 열가소성 수지를 적층한 사진, 도 8(C)는 비교예 3에서 제작한 3차원 조형물의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하에, 본 발명의 3차원 조형물의 제조방법(이하, 간단히 "제조방법"으로 기재하는 경우가 있음) 및 3차원 조형물 제조용 필라멘트(이하, 간단히 "필라멘트"로 기재하는 경우가 있음)에 대해 자세히 설명한다.
- [0032] 본 발명의 제조방법은 FDM 방식으로 3차원 조형물을 제조한다. 본 발명의 제조방법에 이용하는 장치는 FDM 방식의 3D 프린터라면 특별히 제한은 없다. 본 발명의 제조방법은 "글라스 울을 충전한 글라스 울 충전 열가소성 수지를 용융하는 용융 공정" 및 "용융한 상기 글라스 울 충전 열가소성 수지를 적층하는 적층 공정"을 포함하고 있다.
- [0033] 먼저, 용융 공정에서는 필라멘트를 3D 프린터의 조형 헤드 내 폴리 등의 이송 수단에 의해 압출하고, 압출한 곳에 위치해 있는 전기 히터 등의 가열부에 의해 필라멘트를 가열하여 용융한다. 다음으로, 적층 공정에서는 용융한 필라멘트를 조형 테이블에 눌러붙이도록 적층을 함으로써 첫 번째 층인 수지층을 형성한다. 그리고 조형 테이블을 1층분 내리고 상기 용융 공정과 적층 공정을 반복함으로써 두 번째 층을 형성한다. 그리고 조형 테이블을 1층분 내리는 것과, 상기 용융 공정 및 적층 공정을 여러 번 반복하는 것에 의해 3차원 조형물을 제조할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 필라멘트를 구성하는 열가소성 수지는 글라스 울을 충전할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 범용 플라스틱, 엔지니어링 플라스틱, 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 등, 종래부터 사용되고 있는 열가소성 수지를 들 수 있다. 구체적으로, 범용 플라스틱으로는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리염화비닐(PVC), 폴리염화비닐리덴, 폴리스티렌(PS), 폴리아세탄산비닐(PVAc), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 아크릴로니트릴부타디엔스티렌 수지(ABS 수지), 스티렌아크릴로니트릴 코폴리머(AS 수지), 아크릴 수지(PMMA) 등을 들 수 있다. 엔지니어링 플라스틱으로는 나일론으로 대표되는 폴리아미드(PA), 폴리아세탈(POM), 폴리카보네이트(PC), 변성 폴리페닐렌에테르(m-PPE, 변성 PPE, PPO), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 신디오택틱 폴리스티렌(SPS), 환상 폴리올레핀(COP) 등을 들 수 있다. 슈퍼 엔지니어링 플라스틱으로는 폴리페닐렌술폰(PPS), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리술폰(PSF), 폴리에테르술폰(PES), 비결정 폴리아릴레이트(PAR), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 열가소성 폴리이미드(PI), 폴리아미드이미드(PAI) 등을 들 수 있다. 이들 수지는 1종 또는 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0035] 현재, FDM 방식에는 ABS 수지 또는 PLA 수지(polylactic acid)가 많이 사용되고 있다. 그 이유는 ABS 수지는 비결정성 수지이기 때문에 열수축률이 4/1000~ 9/1000 정도로 비교적 낮기 때문이다. 또한 PLA 수지(polylactic acid)는 식물 유래 수지로, 낮은 온도에서 용융하므로 용융해서 냉각할 때의 열수축률이 작기 때문이다. 상기한 제조 공정에서 조형 테이블을 1층분 내리면 내린 층의 열가소성 수지는 냉각에 의해 고화가 진행되는데, 그 때 열수축률이 크면 휨이 발생한다. 그렇기 때문에 내린 층 위에 용융한 열가소성 수지를 눌러붙여도 내린 층과의 경계에 갭이 생겨 버린다. 따라서 FDM 방식에는, 종래에는 ABS 수지 또는 PLA 수지 등 열수축률이 작은 수지가 이용되어 왔다.
- [0036] 본 발명의 필라멘트는 열가소성 수지에 글라스 울을 충전시킴으로써 열가소성 수지를 용융하고, 이어서 냉각했을 때에 열가소성 수지가 수축하여 휨이 발생하는 것을 억제할 수 있다. 따라서 본 발명의 필라멘트의 열가소성 수지로는 종래부터 사용되고 있는 ABS 수지나 PLA 수지 외에, 열수축률이 비교적 큰 결정성 수지도 이용할 수 있다. 결정성 수지로는, 예를 들면 폴리프로필렌(PP, 열수축률 10/1000~ 25/1000 정도), 고밀도 폴리에틸렌

(HDPE, 열수축률 20/1000~60/1000 정도), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT, 열수축률 15/1000~20/1000 정도), 폴리아세탈(POM, 열수축률 20/1000~25/1000 정도) 등을 들 수 있다.

- [0037] 상기 결정성 수지 중에서도 폴리프로필렌은 비중은 가볍지만 강도가 높고, 또한 흡습성이 없으며 내약품성이 뛰어나다. 나아가, 범용성 열가소성 수지로서 최고의 내열성을 가지는 등의 특성으로 인해 사용 범위가 폭넓어, 자동차, 가전, OA 기기, 건축 자재, 주택용 자재, 가정용품 등에 사용되고 있으며 공업 제품에는 없어서는 안 되는 소재이다. 폴리프로필렌의 열수축률은 10/1000~25/1000 정도로 비교적 높지만, 후술하는 실시예 및 비교예에서 나타낸 바와 같이, 글라스 울을 충전시킴으로써 힘을 억제한 3차원 조형물을 제조할 수 있다.
- [0038] 또한 폴리아세탈(POM)은 폴리아미드, 폴리카보네이트, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리부틸렌테레프탈레이트와 함께 5대 범용 엔지니어링 플라스틱으로 꼽히는 소재이다. 폴리아세탈은 내마모성이 뛰어나고 자기 윤활성이 있으며, 또한 강성이나 인성과 같은 기계적 특성도 뛰어나면서 높은 온도 안정성을 갖는 소재이다. 그렇기 때문에 금속의 대체품으로 사용되는 경우가 많으며, 예를 들면 기어(톱니바퀴)나 베어링, 그립이나 훅, 커버 등 내구성이 요구되는 부품류에 이용되고 있다. 또한 최근에는 리코더, 목관 악기, 금관 악기 등 기능성이 요구되는 부품에 사용되는 경우가 많다. 그런데 폴리아세탈은 열수축률 20/1000~25/1000 정도로, 엔지니어링 플라스틱 중에서는 가장 수축률이 큰 수지이다. 그러나 후술하는 실시예 및 비교예에서 나타낸 바와 같이, 글라스 울을 충전시킴으로써 힘을 억제한 3차원 조형물을 제조할 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 글라스 울이란, 섬유경이 약 1~7 μm , 섬유길이가 300~1000 μm 정도인 유리섬유가 면상으로 된 것을 의미한다. 도 1(A)는 글라스 울의 사진이다. 한편, 열가소성 수지 등에 첨가하는 보강재로서 섬유경 10~18 μm 의 글라스 파이버(유리 장섬유)도 알려져 있다(도 1(B) 참조). 글라스 파이버는 섬유를 50~200가닥 모아서 소정 길이로 절단한 촘프드 스트랜드로서 일반적으로 이용되고 있다. 도 1(A) 및 (B)에 나타낸 바와 같이, 글라스 울과 글라스 파이버는 제조 방식도 사용 목적도 전혀 다르다.
- [0040] 글라스 울은 주위에 1mm 정도의 작은 구멍을 다수 마련한 스피너를 고속 회전시켜서 용융한 유리를 분출함으로써 제조된다. 이 제조 프로세스는 일반적으로 원심법으로 불리며, 용융한 유리의 점도 및 회전 속도를 조정함으로써 1~7 μm 정도의 가느다란 글라스 울을 경제적으로 제조할 수 있다. 한편, 글라스 울은 상기 방법으로 제조할 수도 있지만, 시판품을 이용해도 된다.
- [0041] 글라스 울은 무기 재료이고, 한편 열가소성 수지는 유기 재료이기 때문에 글라스 울을 단순히 열가소성 수지에 충전시키는 것만으로는 글라스 울과 열가소성 수지의 접착성이 약해진다. 그렇기 때문에 글라스 울을 실란 커플링제로 표면 처리하고 나서 열가소성 수지로 해도 된다.
- [0042] 실란 커플링제로는 종래부터 이용되고 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 필라멘트를 구성하는 열가소성 수지와는 반응성, 열안정성 등을 고려하면서 결정하면 된다. 예를 들면, 아미노실란계, 에폭시실란계, 알릴실란계, 비닐실란계 등의 실란 커플링제를 들 수 있다. 이들 실란 커플링제는 도레이 다우코닝사의 Z 시리즈, 신에츠카가쿠교사의 KBM 시리즈, KBE 시리즈, JNC사 등의 시판품을 이용하면 된다.
- [0043] 상기 실란 커플링제는 용매에 용해하여 글라스 울에 분무·건조함으로써 글라스 울의 표면 처리를 할 수 있다. 상기 글라스 울에 대한 실란 커플링제의 중량 백분율은 0.1~2.0wt%, 바람직하게는 0.15~0.4wt%, 더욱 바람직하게는 0.24wt%이다.
- [0044] 본 발명에서는 글라스 울을 윤활제로 표면 처리해도 된다. 윤활제는 글라스 울을 열가소성 수지에 혼련할 때 글라스 울의 미끄러짐이 좋아져 열가소성 수지에 충전하기 쉬워지는 것이라면 특별히 제한은 없다. 예를 들면 실리콘 오일 등 종래부터 이용되고 있는 윤활제를 사용할 수 있지만, 칼릭스아렌이 특히 바람직하다. 실리콘은 오일이기 때문에 열가소성 수지와는 친화성이 부족하지만, 칼릭스아렌은 페놀 수지이므로 글라스 울의 미끄러짐을 향상시키는 한편, 열가소성 수지와는 친화성이 뛰어나므로 글라스 울의 섬유길이를 유지한 채, 열가소성 수지 중에 충전할 수 있다.
- [0045] 글라스 울의 표면 처리는 칼릭스아렌을 용해한 용액을, 글라스 울에 분무·건조함으로써 이루어진다. 상기 칼릭스아렌을 용해한 용액은 공지된 제조법으로 제조할 수도 있지만, 예를 들면 나노닥스사의 플라스틱 개질제 nanodaX(등록상표)를 사용해도 된다. 글라스 울에 대한 플라스틱 개질제 nanodaX(등록상표)의 중량 백분율은 0.001~0.5wt%가 바람직하고, 0.01~0.3wt%가 보다 바람직하다.
- [0046] 글라스 울은 상기 실란 커플링제 또는 윤활제로 처리되어도 되고, 실란 커플링제 및 윤활제로 처리되어도 된다.
- [0047] 또한 본 발명의 글라스 울은 상기의 실란 커플링제 및/또는 윤활제에 의한 표면 처리에 더해, 에폭시 수지, 아

세트산 비닐 수지, 아세트산 비닐 공중합체 수지, 우레탄 수지, 아크릴 수지 등의 공지된 피막 형성제로 표면 처리해도 된다. 이들 피막 형성제는 단독 또는 2종류 이상을 혼합해서 사용할 수 있으며, 피막 형성제의 중량 백분율은 실란 커플링제에 대해 5~15배인 것이 바람직하다.

[0048] 본 발명의 필라멘트는 열가소성 수지 및 표면 처리된 글라스 울, 그리고 필요에 따라 첨가되는 각종 첨가제를, 단축 또는 다축의 압출기, 니더, 믹싱 롤, 뱅버리 믹서 등의 공지된 용융 혼련기를 이용해서 200~400℃의 온도로 용융 혼련하고, 선형상으로 압출함으로써 제조할 수 있다. 제조 장치에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 2축 압출기를 이용해서 용융 혼련하는 것이 간편하고 바람직하다. 또는 글라스 울의 충전량이 많은 마스터 펠릿과 글라스 울을 포함하지 않는 열가소성 수지 펠릿을 혼합·용융하여 선형상으로 압출함으로써 제조해도 된다.

[0049] 필라멘트의 굵기는 공지된 FDM 방식의 3D 프린터에 적용할 수 있는 사이즈라면 특별히 제한은 없다. 예를 들어 현재 시판되고 있는 FDM 방식의 3D 프린터에 사용할 경우에는 1.75mm~2.85mm 정도이면 된다. 물론 FDM 방식의 3D 프린터의 형식이 변경된 경우에는 해당 형식에 적합하도록 필라멘트의 굵기를 조정하면 된다. 한편, 필라멘트의 굵기란, 필라멘트의 길이방향과 연직이 되도록 절단했을 때 단면이 원형인 경우는 직경을 의미하고, 원형 이외일 경우는 단면의 임의의 2점을 잇는 가장 긴 선의 길이를 의미한다. 필라멘트의 길이는 3D 프린터의 이송 수단으로 연속적으로 배출하면 특별히 제한은 없지만, 다시 셋팅하는 수고를 줄일 수 있으므로 긴 편이 바람직하며, 적어도 50cm 이상이 바람직하고, 100cm 이상이 보다 바람직하다. 한편, 필라멘트의 길이의 상한은 릴 등에 권취할 수 있는 길이라면 특별히 제한은 없지만, 시판용일 경우에는 소정 길이로 해도 된다. 예를 들어 연속 사용이 많은 경우에는 500m 이하, 400m 이하, 300m 이하 등으로 하면 된다. 또한, 착색한 특수 용도의 경우에는, 예를 들면 10m 이하, 5m 이하 등으로 해도 된다. 필라멘트의 굵기는 소기 사이즈의 구멍을 형성한 노즐로부터, 글라스 울을 충전한 용융 상태의 열가소성 수지를 압출함으로써 조정하면 된다. 그리고 긴 필라멘트를 얻기 위해서는 압출한 글라스 울 충전 열가소성 수지를 릴(보빈) 등에 코일형상으로 권취하면 된다. 한편 본 발명에서 "필라멘트"란, 상기한 대로 굵기에 대하여 길이가 충분히 긴 선형상의 글라스 울 충전 열가소성 수지를 의미하며, 입상 펠릿과는 다른 것이다.

[0050] 본 발명의 필라멘트에서 글라스 울 충전 열가소성 수지 중 글라스 울의 충전량은 열가소성 수지의 열수축을 소기 범위 내로 억제하는 양이라면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 비교적 열수축률이 큰 폴리프로필렌의 경우, 글라스 울의 충전량은 약 5중량% 이상이 바람직하고, 10중량% 이상이 보다 바람직하고, 15중량% 이상이 특히 바람직하다. 글라스 울의 충전량이 5중량% 미만이면, 필라멘트를 적층하여 냉각할 때 열수축률이 커져 3차원 조형물의 표면이 거칠어져 적층이 어려워진다.

[0051] 한편, 글라스 울의 충전량의 상한은 열수축률의 관점에서는 특별히 제한은 없다. 그러나 글라스 울의 충전량이 40중량%를 넘으면 FDM 방식의 3D 프린터의 중요한 부위인 노즐의 마모가 커진다. 또한 열가소성 수지는 용융하면 유동성이 높아지는데 글라스 울은 면상이다. 그렇기 때문에 필라멘트를 가열해서 열가소성 수지가 용융되면 열가소성 수지와 글라스 울이 일체적으로 움직이기 힘들어진다. 그 결과, 적층 공정시에 열가소성 수지와 글라스 울이 분리되어 일체적으로 눌러붙이기가 어려워져 적층 시에 처짐이 생기므로 바람직하지 않다. 따라서, 글라스 울의 충전량은 40중량% 이하가 바람직하고, 35중량% 이하가 보다 바람직하고, 30중량% 이하가 더욱 바람직하고, 25중량% 이하가 특히 바람직하다. 글라스 울의 충전량 범위는 약 5~40중량%가 바람직하고, 15~25중량%가 보다 바람직하다.

[0052] 또한 ABS 등의 열수축률이 작은 수지라면 적층 공정 후 열가소성 수지의 열수축률을 작게 한다는 관점에서는 글라스 울의 충전량은 5중량%보다 적어도 된다. 한편, 글라스 울의 충전량이 많으면 3차원 조형물의 강도가 향상된다. 따라서, 열가소성 수지의 종류를 막론하고, 글라스 울 충전 열가소성 수지 중의 글라스 울의 충전량을 약 5~40중량% 정도로 해두면 된다. 글라스 울의 충전량을 상기 범위로 함으로써 열가소성 수지의 열수축을 억제하면서 강도가 향상된 3차원 조형물을 제조할 수 있다는 2개의 다른 효과를 발휘할 수 있다.

[0053] 본 발명의 필라멘트에는 본 발명의 목적을 해하지 않는 범위에서, 공지된 자외선 흡수제, 안정제, 산화 방지제, 가소제, 착색제, 정색제(整色劑), 난연제, 대전 방지제, 형광 증백제, 소광제(消光劑), 충격강도 개량제 등의 첨가제를 배합할 수도 있다.

[0054] 한편, 본 발명자는 열가소성 수지에 글라스 울을 충전한 복합 형성 재료를 특허출원한 바 있다(일본국 특허공보 제5220934호 참조). 그러나 특허공보 제5220934호에 기재된 복합 형성 재료는 열가소성 수지에 충전하는 글라스 울의 섬유길이를 길게 하면서 글라스 울의 충전량을 많이 하기 위한 발명으로, 물건으로서의 형태는 사출 성형용 펠릿 및 사출 성형품이 기재되어 있을 뿐이다. 한편, 본 발명의 필라멘트는 FDM 방식에 의한 3차원 조형물의 제조용으로 이용하기 위해 길고 가느다란 선형상의 형상을 하고 있다. 따라서, 본 발명의 필라멘트는 특허공보

제5220934호에 기재된 복합 형성 재료와 물건으로서 형상이 다르며 용도도 다른 신규 발명이다.

[0055] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이 실시예는 단순히 본 발명의 설명을 위해 그 구체적인 양태의 참고를 위해 제공되는 것이다. 이 예시들은 본 발명의 특정한 구체적인 양태를 설명하기 위한 것이지만, 본원에서 개시하는 발명의 범위를 한정하거나 제한하는 것을 나타내는 것은 아니다.

[0056] **실시예**

[0057] <실시예 1>

[0058] [마스터배치 펠릿의 제작]

[0059] 열가소성 수지로서 폴리프로필렌(PP, 스미토모카가쿠사 제품 AZ564)을 사용하였다. 글라스 울은 원심법으로 제조되었으며 평균 섬유경은 약 3.6 μ m였다.

[0060] 글라스 울의 표면 처리는 스피너로부터 섬유화된 글라스 울에, 바인더 노즐로 실란 커플링제를 포함한 용액을 분무함으로써 이루어졌다. 실란 커플링제는 아미노 실란 커플링제 S330(JNC사 제품)을 이용하였다. 글라스 울에 대한 중량 백분율은 실란 커플링제가 0.24wt%였다.

[0061] 이 후, 글라스 울을 150 $^{\circ}$ C에서 1시간 건조시킨 뒤, 커터 밀로 평균 섬유길이 850 μ m로 해쇄 처리하였다. 압출 성형기로서 동(同)방향 2축 혼련 압출기 ZE40A((ϕ 43 L/D=40), 베르스트프사 제품), 계량장치로서 중량식 스크루 피더 S210(K-트론사 제품)을 사용하여, 용융한 폴리프로필렌에, 글라스 울 충전 폴리프로필렌 중 글라스 울의 비율이 40중량%가 되도록 글라스 울을 첨가하여 혼련하였다. 혼련 조건은 스크루 회전수 150rpm, 수지 압력 0.6Mpa, 전류 26~27A, 피드량 12Kg/hr로 하였다. 또한 혼련시 폴리프로필렌의 수지 온도는 190~280 $^{\circ}$ C, 글라스 울은 100 $^{\circ}$ C로 가열하여 첨가하였다. 혼련 후에는 마스터배치 펠릿을 제작하였다.

[0062] [필라멘트의 제작]

[0063] 스미토모카가쿠사의 PP를 이용해서 제작한 마스터배치 펠릿을 용융하여, 압출 성형기의 필라멘트 성형 다이에서 압출함으로써 필라멘트를 제작하였다. 제작한 필라멘트의 굵기는 1.75mm(\pm 0.05mm)로 릴(보빈)에 권취해서 제작하였다.

[0064] <실시예 2~4>

[0065] 실시예 1의 [필라멘트의 제작]시에 마스터배치 펠릿에, 글라스 울을 포함하지 않는 폴리프로필렌을 첨가하여 혼합 용융함으로써, 필라멘트 중 글라스 울의 충전량이 20중량%, 10중량%, 5중량%인 필라멘트를 제작하였다.

[0066] <비교예 1>

[0067] 글라스 울을 첨가하지 않고 폴리프로필렌만으로 제작한 필라멘트를 비교예 1로 하였다.

[0068] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1에서 제작한 필라멘트 중 글라스 울의 충전량을 표 1에 나타낸다.

표 1

[0069]		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
	유리 단섬유의 충전량	40중량%	20중량%	10중량%	5중량%	0

[0070] 도 2는 실시예 2에서 제작한 필라멘트의 사진이다.

[0071] [3차원 조형물의 제작]

[0072] <비교예 2>

[0073] FDM 방식의 3D 프린터(MUTOH Value 3D MagiX MF-500)의 노즐 부분에, 비교예 1에서 제작한 필라멘트를 셋팅하였다. 다음으로, 노즐의 온도를 250~270 $^{\circ}$ C, 조형 속도 25mm/s로 셋팅하고, 필라멘트를 용융하면서 조형 테이블 위에 눌러붙임으로써 열가소성 수지를 적층해 나갔다.

[0074] · 도 3(A)는 적층 개시 전 조형 테이블의 사진,

[0075] · 도 3(B)는 조형 테이블의 "유공 판"에 열가소성 수지를 집어넣어, 적층한 열가소성 수지가 조형 테이블에서 박리되지 않도록 적층하고 있는 사진,

- [0076] · 도 3(C)는 조형 테이블의 구멍에 집어넣은 열가소성 수지층의 위에 열가소성 수지를 더 적층하고, 3차원 조형물을 얻기 위한 래프트(뿔목)를 제작중인 사진,
- [0077] · 도 3(D)는 래프트 제작중인 3D 프린터의 노즐 사진,
- [0078] · 도 3(E)는 조형 테이블 위에서 수축으로 인해 조형 테이블의 구멍에 메워 넣은 열가소성 수지가 박리되어, 폴리프로필렌 본래의 "싱크 마크" "휨"이 발생한 직후의 사진이다.
- [0079] 도 3(E)에 나타난 바와 같이, 조형 테이블에서 열가소성 수지층이 떨어진 단계에서 열가소성 수지의 적층이 불가능해졌다. 상기와 같이 비교예 1의 글라스 울을 포함하지 않는 폴리프로필렌만으로 제작한 필라멘트를 사용했을 경우, 3차원 조형물을 제작하는 것이 불가능했다.
- [0080] <실시에 5>
- [0081] 실시예 2에서 제작한 필라멘트를 사용한 것 외에는 비교예 2와 동일한 순서로 3D 프린터에 필라멘트를 셋팅하고 적층을 반복함으로써 3차원 조형물을 제작하였다. 도 4(A)는 실시예 5에서 제작한 3차원 조형물의 사진이다.
- [0082] <실시에 6>
- [0083] 실시예 3에서 제작한 필라멘트를 사용한 것 외에는 실시예 5와 동일한 순서로 3D 프린터에 필라멘트를 셋팅하고 적층을 반복함으로써 3차원 조형물을 제작하였다. 도 4(B)는 실시예 6에서 제작한 3차원 조형물의 사진이다.
- [0084] 도 4(A)에 나타난 바와 같이 실시예 2의 필라멘트로 상자형상의 3차원 조형물을 제조하면 휨 등이 없는 정밀도 높은 3차원 조형물을 제작할 수 있었다. 또한 도 4(B)에 나타난 바와 같이, 실시예 3의 필라멘트로 상자형상의 3차원 조형물을 제조하면 적층면이 수축으로 인해 다소 매끄러움이 부족했지만 소기의 3차원 조형물을 제작할 수 있었다.
- [0085] <실시에 7>
- [0086] 제작할 3차원 조형물의 형상을 바꾼 것 외에는 실시예 5와 동일한 순서로 3차원 조형물을 제조하였다. 도 5(A) 및 도 5(B)는 실시예 7에서 제작한 3차원 조형물의 사진이다. 도 5(A)는 컵형상의 3차원 조형물로, 적층 표면은 육안으로는 요철을 확인할 수 없는 매끄러운 높은 정밀도였다. 또한 도 5(B)는 허니콤형상의 3차원 조형물로, 허니콤의 미세한 부분도 육안으로는 휨이나 요철을 확인할 수 없는 치수 안정성이 있는 높은 정밀도였다.
- [0087] <실시에 8>
- [0088] 실시예 1에서 제작한 필라멘트를 사용하여, 제작할 3차원 조형물의 형상을 바꾼 것 외에는 실시예 5와 동일한 순서로 3차원 조형물을 제조하였다. 도 6(A)는 실시예 8에서 제작한 3차원 조형물의 사진이다.
- [0089] <실시에 9>
- [0090] 실시예 2에서 제작한 필라멘트를 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 순서로 3차원 조형물을 제조하였다. 도 6(B)는 실시예 9에서 제작한 3차원 조형물의 사진이다.
- [0091] <실시에 10>
- [0092] 실시예 4에서 제작한 필라멘트를 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 순서로 3차원 조형물을 제조하였다. 도 6(C)는 실시예 10에서 제작한 3차원 조형물의 사진이고, 도 6(D)는 도 6(C)의 확대 사진이다.
- [0093] 도 6(A)에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 글라스 울을 40중량% 충전한 필라멘트를 이용해서 3차원 조형물을 제조하면, 글라스 울과 열가소성 수지의 유동성 차이로 인해 3차원 조형물의 표면에 처짐이 생긴 부분이 있었지만, 3차원 조형물을 문제없이 제조할 수 있었다. 또한 도 6(C) 및 (D)에 나타난 바와 같이, 실시예 4의 글라스 울을 5중량% 충전한 필라멘트를 이용해서 3차원 조형물을 제조하면, 열수축률로 인해 적층시에 뒤틀림이 생긴 부분이 있었지만, 3차원 조형물을 문제없이 제조할 수 있었다. 한편, 도 6(B)에 나타난 바와 같이 실시예 2의 글라스 울을 20중량% 충전한 필라멘트를 이용해서 3차원 조형물을 제조하면, 열수축이나 처짐이 없는 고(高)정밀도의 3차원 조형물을 제조할 수 있었다. 이상의 결과로부터, 글라스 울을 첨가하지 않은 PP제 필라멘트로는 3차원 조형물을 제조할 수 없었지만(비교예 2), 글라스 울을 충전한 열가소성 수지를 이용함으로써 다양한 형상의 3차원 조형물을 제조할 수 있었다(실시예 5~10). 또한 실시예 5~10에 나타난 바와 같이 글라스 울의 충전량이 5~40중량%인 모든 경우에 3차원 조형물을 제조할 수 있었지만, 3차원 조형물의 정밀도는 글라스 울의 충전량에 따라 바뀌며, 20중량% 전후에서 정밀도 높은 3차원 조형물이 얻어지는 것이 명백해졌다.

[0094] <실시에 11>

[0095] 열가소성 수지로서 폴리아세탈(POM, 폴리플라스틱 가부시킴가이샤 제품: Duracon(등록상표) POM TF-30)을 사용하여 필라멘트 중의 글라스 울의 충전량을 25중량%로 한 것 외에는 실시예 1과 동일한 순서로 필라멘트를 제작하였다. 다음으로, 노즐의 온도를 220℃~240℃로 한 것 외에는 비교예 2와 동일한 순서로 3차원 조형물을 제작하였다.

[0096] ·도 7(A)는 조형 테이블의 구멍에 집어넣은 열가소성 수지층 위에 열가소성 수지를 더 적층하고, 3차원 조형물을 없기 위한 래프트(뗏목)를 제작중인 사진,

[0097] ·도 7(B)는 래프트 위에 열가소성 수지를 적층한 사진,

[0098] ·도 7(C)는 실시예 11에서 제작한 3차원 조형물의 사진이다.

[0099] 도 7(A)에 나타낸 바와 같이 래프트는 조형 테이블에 균일하게 밀착하여 열수축은 발생하지 않았고, 도 7(B) 및 (C)에 나타낸 바와 같이 데이터대로 3차원 조형물(팬)을 제작할 수 있었다.

[0100] <비교예 3>

[0101] 글라스 울을 충전하지 않은 것 외에는 실시예 11과 동일한 순서로 필라멘트를 제작하여 3차원 조형을 하였다.

[0102] ·도 8(A)는 조형 테이블의 구멍에 집어넣은 열가소성 수지층 위에 열가소성 수지를 더 적층하여, 3차원 조형물을 없기 위한 래프트(뗏목)를 제작중인 사진,

[0103] ·도 8(B)는 래프트 위에 열가소성 수지를 적층한 사진,

[0104] ·도 8(C)는 비교예 3에서 제작한 3차원 조형물의 사진이다.

[0105] 도 8(A)에 나타낸 바와 같이 글라스 울을 충전하지 않은 폴리아세탈을 이용했을 경우, 열수축으로 인해 래프트 제작중에 조형 테이블에서 래프트의 일부가 박리되었다. 그리고 열수축으로 인해 도 8(B)에 나타낸 바와 같이 적층 밀착성은 현저히 나쁘고, 도 8(C)에 나타낸 바와 같이 소기의 3차원 조형물(팬)을 제작하는 것은 불가능했다.

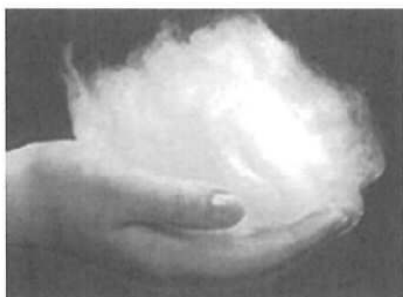
[0106] 이상의 결과로부터 범용 플라스틱, 엔지니어링 플라스틱을 막론하고, 글라스 울을 열가소성 수지에 충전함으로써 FDM 방식의 3D 프린터로 3차원 조형물을 제조할 수 있음이 명백해졌다.

산업상 이용가능성

[0107] 본 발명의 필라멘트는 범용 열가소성 수지를 기본 재료로 해서 FDM 방식의 3D 프린터로 3차원 조형물을 제조할 수 있다. 따라서 3D 프린터를 한층 더 보급함에 있어 유용하다.

도면

도면1

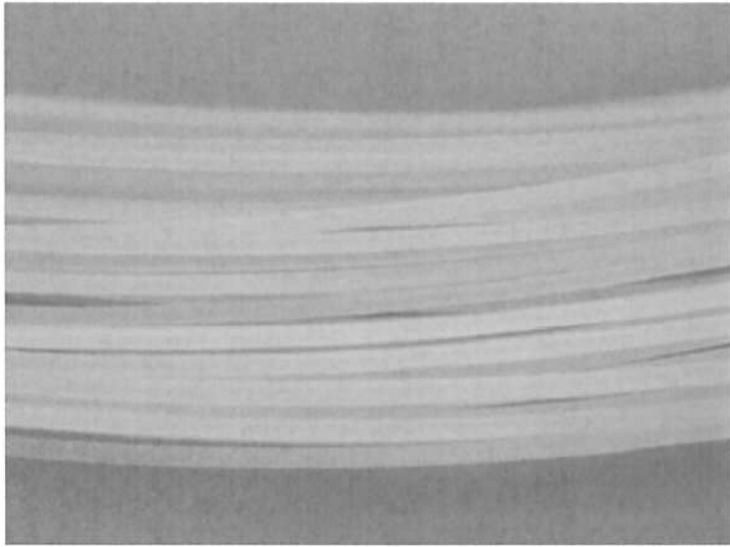


(A)

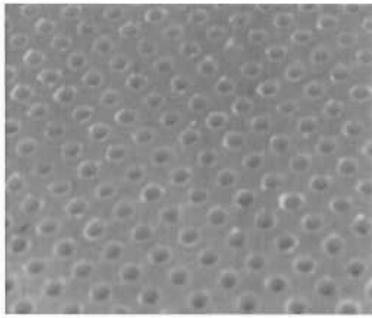


(B)

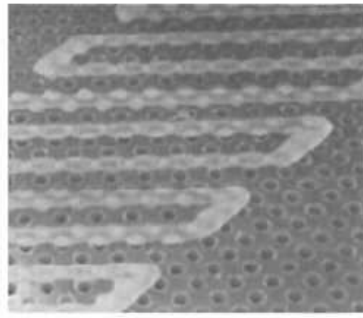
도면2



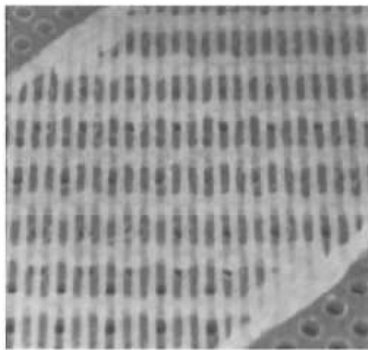
도면3



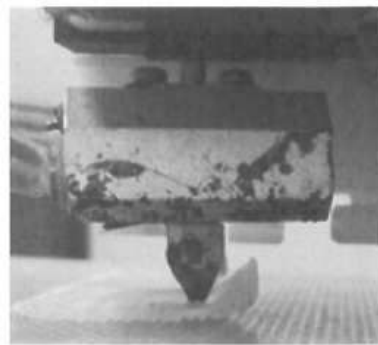
(A)



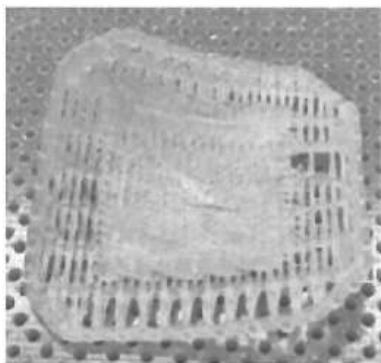
(B)



(C)

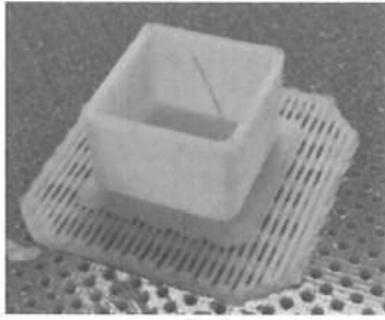


(D)

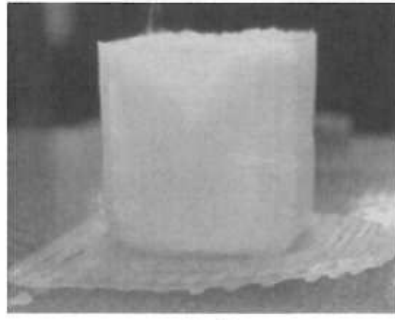


(E)

도면4

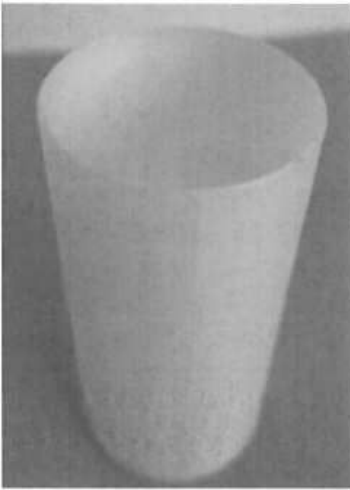


(A)

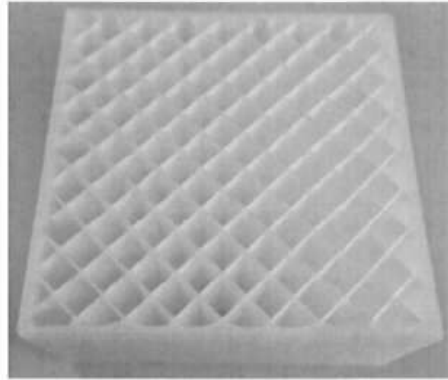


(B)

도면5

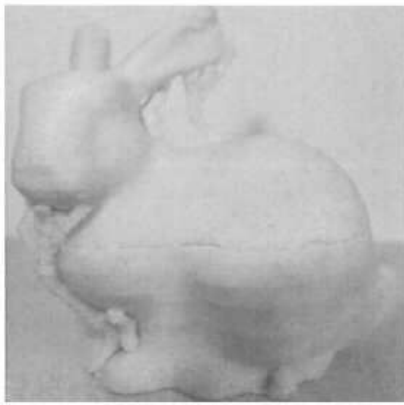


(A)

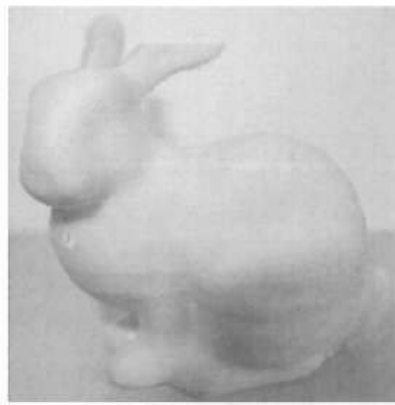


(B)

도면6



(A)



(B)

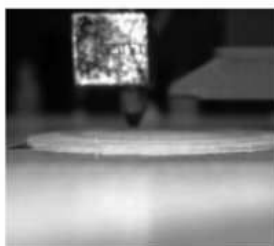


(C)



(D)

도면7



(A)

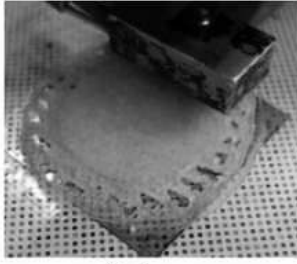


(B)

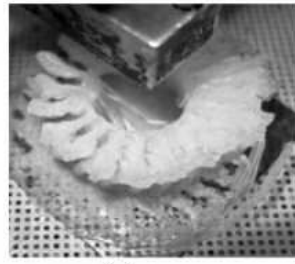


(C)

도면8



(A)



(B)



(C)