



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2020년12월02일  
(11) 등록번호 10-2185890  
(24) 등록일자 2020년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08K 7/04 (2006.01) B29C 64/118 (2017.01)  
B29C 64/153 (2017.01) B33Y 10/00 (2015.01)  
C08J 5/04 (2006.01) C08K 3/24 (2006.01)  
C08K 3/34 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08K 7/04 (2013.01)  
B29C 64/118 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2019-7003760

(22) 출원일자(국제) 2017년08월23일  
심사청구일자 2019년05월02일

(85) 번역문제출일자 2019년02월08일

(65) 공개번호 10-2019-0046782

(43) 공개일자 2019년05월07일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/030040

(87) 국제공개번호 WO 2018/043231

국제공개일자 2018년03월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2016-167914 2016년08월30일 일본(JP)

JP-P-2017-073789 2017년04월03일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

CN105504749 A\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

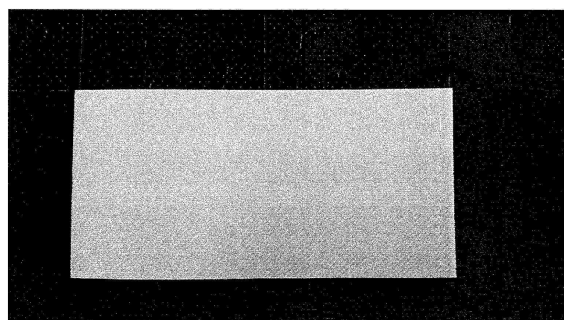
심사관 : 김종규

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물, 3차원 프린터용 필라멘트 및 수지 분말, 및 조형물 및 그의 제조 방법**

**(57) 요약**

제조가 용이하고, 또한 3차원 프린터를 사용한 조형에 있어서, 조형물의 층간 박리, 조형물의 휨·수축을 개선할 수 있는 수지 조성물, 3차원 프린터용 필라멘트 및 수지 분말, 및 조형물 및 그의 제조 방법을 제공한다. 평균 섬유 길이 1 $\mu$ m 내지 300 $\mu$ m, 또한 평균 애스펙트비 3 내지 200인 무기 섬유와, 열가소성 수지를 함유하는 수지 조성물이며, 3차원 프린터용 조형 재료인 것을 특징으로 하고 있다.

**대표도** - 도2



(52) CPC특허분류

*B29C 64/153* (2017.08)  
*B33Y 10/00* (2013.01)  
*B33Y 70/00* (2013.01)  
*C08J 5/044* (2013.01)  
*C08K 3/24* (2013.01)  
*C08K 3/34* (2013.01)  
*C08L 101/00* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

CN105602098 B  
JP10030052 A  
JP10158513 A  
JP2015150781 A  
KR1020160043715 A  
KR1020160063877 A  
KR1020160082436 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

평균 섬유 길이  $1\mu\text{m}$  내지  $300\mu\text{m}$ , 또한 평균 에스펙트비 3 내지 200인 무기 섬유와, 열가소성 수지를 함유하는 수지 조성물이며, 상기 무기 섬유의 모스 경도가 5 이하이고, 3차원 프린터용 조형 재료인 수지 조성물.

#### 청구항 2

평균 섬유 길이  $1\mu\text{m}$  내지  $300\mu\text{m}$ , 또한 평균 에스펙트비 3 내지 200인 무기 섬유와, 열가소성 수지를 함유하는 수지 조성물이며, 상기 무기 섬유가, 티타늄산칼륨, 윌라스토나이트에서 선택되는 적어도 1종이고, 3차원 프린터용 조형 재료인 수지 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무기 섬유의 함유량이, 수지 조성물의 합계량 100질량% 중에 1질량% 내지 40질량%인 수지 조성물.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 3차원 프린터가 열용해 적층 방식 또는 분말 층 용융 결합 방식인 수지 조성물.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 열용해 적층 방식 3차원 프린터용 필라멘트.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터용 수지 분말.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 수지 조성물을 3차원 프린터로 조형한 조형물.

#### 청구항 8

제5항에 기재된 필라멘트를 열용해 적층 방식 3차원 프린터로 조형한 조형물.

#### 청구항 9

제6항에 기재된 수지 분말을 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터로 조형한 조형물.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 기재된 수지 조성물을 사용하여 3차원 프린터로 조형물을 제조하는, 조형물의 제조 방법.

#### 청구항 11

제5항에 기재된 필라멘트를 열용해 적층 방식 3차원 프린터에 공급하는, 조형물의 제조 방법.

#### 청구항 12

제6항에 기재된 수지 분말을 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터에 공급하는, 조형물의 제조 방법.

#### 청구항 13

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 3차원 프린터용 조형 재료인 수지 조성물, 3차원 프린터용 필라멘트 및 수지 분말, 및 조형물 및 그 의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 3차원(3D) 프린터는, CAD 등에 의해 입력된 3차원 데이터로부터 얇은 단면의 형상을 계산하고, 이 계산 결과를 바탕으로 재료를 몇층으로도 적층함으로써 입체물을 조형하는 기술이며, 부가 제조 기술(Additive Manufacturing Technology)이라고도 부르고 있다. 3차원 프린터는, 사출 성형에서 사용되는 금형을 필요로 하지 않고, 사출 성형에서는 성형할 수 없는 복잡한 입체 구조를 조형할 수 있는 점에서, 다품종 소량 생산 기술로서 주목받고 있다.

[0003] 3차원 프린터용 재료(부가 제조 재료라고도 한다)에는, 3차원 프린터의 방식이나 용도에 따라, 여러가지 재료가 개발되고 있고, 주재료로서는 광경화성 수지, 열가소성 수지, 금속, 세라믹스, 왁스 등이 사용된다.

[0004] 3차원 프린터의 방식은, 재료를 입체적으로 조형하는 방식에 따라, (1) 결합제 분무 방식, (2) 지향성 에너지 퇴적 방식, (3) 재료 압출 방식, (4) 재료 분무 방식, (5) 분말 층 용융 결합 방식, (6) 시트 적층 방식, (7) 액조 광중합 방식 등으로 분류된다. 전술한 방식 중에서도, 재료 압출 방식(열용해 적층 방식이라고도 불린다)을 채용한 3차원 프린터는, 저가격화가 진행되고 있고, 가정·오피스용으로서 수요가 높아지고 있다. 또한, 분말 층 용융 결합 방식을 채용한 3차원 프린터는, 분말 재료의 리사이클성 향상을 실현한 시스템의 개발이 진행되어, 주목을 받고 있는 방식이다.

[0005] 열용해 적층 방식이란, 필라멘트라고 불리는 실 형상 등의 형상을 갖는 열가소성 수지를 압출 헤드 내부의 가열 수단에서 유동화한 뒤, 노즐로부터 플랫폼 위에 토출하고, 목적으로 하는 조형물의 단면 형상에 따라, 조금씩 적층하면서 냉각 고화함으로써 조형하는 방법이다. 그러나, 첨가제가 배합되지 않은 열가소성 수지(소위 니트 수지)를 사용해서 조형하면, 조형물의 층간 박리, 조형물의 휨 등의 문제가 있다. 또한, 유리 섬유, 탄소 섬유 등의 섬유상 필러를 배합한 열가소성 수지 조성물을 사용하면, 압출 헤드의 막힘, 압출 헤드의 마모 등에 의해 조형이 곤란하다는 문제가 있다.

[0006] 한편으로, 특허문헌 1에 있어서, 카본 나노 튜브 등의 나노 필러를 배합한 열가소성 수지를 열용해 적층 방식 3차원 프린터에 사용함으로써 열가소성 수지만으로는 얻어지지 않는 원하는 기능이 구비된 조형물을 얻어지는 것이 개시되어 있다.

[0007] 분말 층 용융 결합 방식이란, 수지 분말의 박층을 형성하고, 목적으로 하는 조형물의 단면 형상에 따라서 레이저나 전자 빔 등의 에너지원으로 용융해서 고화하고, 그 위에 새로운 수지 분말의 박층을 적층하고, 상기와 마찬가지로 조형물의 단면 형상에 따라서 레이저나 전자 빔 등의 에너지원으로 용융해서 고화하고, 이들의 공정을 반복함으로써 조형하는 방법이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2016-28887호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 그러나, 특허문헌 1과 같이 나노 필러를 열가소성 수지 중에 균일하게 분산하는 것은 용이하지 않고, 얻어진 열가소성 수지 조성물의 용융 점도가 증가하는 것이 알려져 있다. 또한, 조형물의 층간 박리, 조형물의 휨·수축을 개선하기 위한 구체적인 방법은 개시되어 있지 않다. 분말 층 용융 결합 방식에 있어서도, 수지를 적층하고 있는 점에서, 열용해 적층 방식과 마찬가지로 조형물의 층간 박리, 조형물의 휨·수축의 문제가 있다.

[0010] 본 발명의 목적은, 제조가 용이하고, 또한 3차원 프린터를 사용한 조형에 있어서, 조형물의 층간 박리, 조형물의 휨·수축을 개선할 수 있는 수지 조성물, 3차원 프린터용 필라멘트 및 수지 분말, 및 조형물 및 그의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명은, 이하의 수지 조성물, 3차원 프린터용 필라멘트 및 수지 분말, 및 조형물 및 그의 제조 방법을 제공한다.
- [0012] 항 1 평균 섬유 길이 1 $\mu$ m 내지 300 $\mu$ m, 또한 평균 애스펙트비 3 내지 200인 무기 섬유와, 열가소성 수지를 함유하는 수지 조성물이며, 3차원 프린터용 조형 재료인 수지 조성물.
- [0013] 항 2 상기 무기 섬유의 모스 경도가 5 이하인, 항 1에 기재된 수지 조성물.
- [0014] 항 3 상기 무기 섬유가, 티타늄산칼륨, 윌라스토나이트에서 선택되는 적어도 1종인, 항 1 또는 2에 기재된 수지 조성물.
- [0015] 항 4 상기 무기 섬유의 함유량이, 수지 조성물의 합계량 100질량% 중에 1질량% 내지 40질량%인, 항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.
- [0016] 항 5 상기 3차원 프린터가 열용해 적층 방식 또는 분말 층 용융 결합 방식인, 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.
- [0017] 항 6 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 열용해 적층 방식 3차원 프린터용 필라멘트.
- [0018] 항 7 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터용 수지 분말.
- [0019] 항 8 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을, 3차원 프린터로 조형한 조형물.
- [0020] 항 9 항 6에 기재된 필라멘트를, 열용해 적층 방식 3차원 프린터에 의해 조형한 조형물.
- [0021] 항 10 항 7에 기재된 수지 분말을, 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터로 조형한 조형물.
- [0022] 항 11 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 사용하여, 3차원 프린터로 조형물을 제조하는 조형물의 제조 방법.
- [0023] 항 12 항 6에 기재된 필라멘트를, 열용해 적층 방식 3차원 프린터에 공급하는 조형물의 제조 방법.
- [0024] 항 13 항 7에 기재된 수지 분말을, 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터에 공급하는 조형물의 제조 방법.

**발명의 효과**

[0025] 본 발명에 따르면, 제조가 용이하고, 또한 3차원 프린터를 사용한 조형에 있어서, 조형물의 층간 박리, 조형물의 휨·수축을 개선할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0026] 도 1은 비교예 1의 수지 조성물을 사용해서 제조한 조형물을 나타내는 사진이다.
- 도 2는 실시예 2의 수지 조성물을 사용해서 제조한 조형물을 나타내는 사진이다.
- 도 3은 인장 시험편의 형상을 도시하는 측면도이다.
- 도 4는 굽힘 시험편의 형상을 도시하는 단면도이다.
- 도 5는 시험예 1 내지 11 및 비교 시험예 1 내지 8에 있어서 제작한 평판 형상 조형물의 휨양을 설명하기 위한 모식적 측면도이다.
- 도 6은 시험예 34, 비교 시험예 23 내지 24에서 제작한 굽힘 시험편의 조형물의 휨양을 설명하기 위한 모식적 측면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 이하, 본 발명을 실시한 바람직한 형태의 일례에 대해서 설명한다. 단, 이하의 실시 형태는 단순한 예시이다. 본 발명은, 이하의 실시 형태에 전혀 한정되지 않는다.
- [0028] <수지 조성물>
- [0029] 본 발명의 수지 조성물은, 평균 섬유 길이  $1\mu\text{m}$  내지  $300\mu\text{m}$ , 또한 평균 애스펙트비 3 내지 200인 무기 섬유 (A) 와, 열가소성 수지 (B)를 함유하고, 필요에 따라서 기타 첨가제 (C)를 더 함유할 수 있다.
- [0030] (무기 섬유 (A))
- [0031] 본 발명에서 사용하는 무기 섬유는, 섬유상 입자로 구성되는 분말이며, 평균 섬유 길이  $1\mu\text{m}$  내지  $300\mu\text{m}$ , 또한 평균 애스펙트비 3 내지 200이다. 평균 섬유 길이는, 바람직하게는  $1\mu\text{m}$  내지  $200\mu\text{m}$ 이고, 보다 바람직하게는  $3\mu\text{m}$  내지  $100\mu\text{m}$ 이고, 더욱 바람직하게는  $5\mu\text{m}$  내지  $50\mu\text{m}$ 이다. 평균 애스펙트비는, 바람직하게는 3 내지 100이고, 보다 바람직하게는 5 내지 50이고, 더욱 바람직하게는 8 내지 40이다. 상기 평균 섬유 길이 및 평균 애스펙트비를 갖는 무기 섬유를 사용함으로써, 제조가 용이하고, 또한 3차원 프린터를 사용한 조형에 있어서, 조형물의 층간 박리, 조형물의 휨·수축을 개선할 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 사용하는 무기 섬유는, 압출 헤드의 마모 관점에서, 모스 경도가 5 이하인 것이 바람직하고, 1 내지 5인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 5인 것이 더욱 바람직하다. 무기 섬유로서는, 예를 들어 티타늄산칼륨, 윌라스토나이트, 봉산알루미늄, 봉산마그네슘, 조노틀라이트, 산화아연, 염기성 황산마그네슘 등을 들 수 있다. 상기 각종 무기 섬유 중에서도, 기계 물성의 관점에서, 티타늄산칼륨, 윌라스토나이트에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 모스 경도란, 물질의 경도를 나타내는 지표이며, 광물끼리 문질러서 흠이 난 쪽이 경도가 작은 물질이 된다.
- [0033] 티타늄산칼륨으로서, 종래 공지된 것을 널리 사용할 수 있고, 4티타늄산칼륨, 6티타늄산칼륨, 8티타늄산칼륨 등을 들 수 있다. 티타늄산칼륨의 치수는, 상술한 무기 섬유의 치수 범위이면 특별히 제한은 없지만, 통상 평균 섬유 직경이  $0.01\mu\text{m}$  내지  $1\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $0.05\mu\text{m}$  내지  $0.8\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는  $0.1\mu\text{m}$  내지  $0.7\mu\text{m}$ , 평균 섬유 길이가  $1\mu\text{m}$  내지  $50\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $3\mu\text{m}$  내지  $30\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는  $10\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ , 평균 애스펙트비가 10 이상, 바람직하게는 10 내지 100, 보다 바람직하게는 15 내지 35이다. 본 발명에서는 시판품으로도 사용할 수 있으며, 예를 들어 오즈카 가가꾸사제의 「티스모 D」(평균 섬유 길이  $15\mu\text{m}$ , 평균 섬유 직경  $0.5\mu\text{m}$ ), 「티스모 N」(평균 섬유 길이  $15\mu\text{m}$ , 평균 섬유 직경  $0.5\mu\text{m}$ ) 등을 사용할 수 있다.
- [0034] 윌라스토나이트는, 메타규산칼슘을 포함하는 무기 섬유이다. 윌라스토나이트의 치수는 상술한 무기 섬유의 치수 범위이면 특별히 제한은 없지만, 통상, 평균 섬유 직경이  $0.1\mu\text{m}$  내지  $15\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $1\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는  $2\mu\text{m}$  내지  $7\mu\text{m}$ , 평균 섬유 길이가  $3\mu\text{m}$  내지  $180\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $10\mu\text{m}$  내지  $100\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는  $20\mu\text{m}$  내지  $40\mu\text{m}$ , 평균 애스펙트비가 3 이상, 바람직하게는 3 내지 30, 보다 바람직하게는 5 내지 15이다. 본 발명에서는 시판품으로도 사용할 수 있으며, 예를 들어 오즈카 가가꾸사제의 「바이스탈 W」(평균 섬유 길이  $25\mu\text{m}$ , 평균 섬유 직경  $3\mu\text{m}$ ) 등을 사용할 수 있다.
- [0035] 상술한 평균 섬유 길이 및 평균 섬유 직경은, 주사형 전자 현미경의 관찰에 의해 측정할 수 있고, 평균 애스펙트비(평균 섬유 길이/평균 섬유 직경)는 평균 섬유 길이 및 평균 섬유 직경으로부터 산출할 수 있다. 예를 들어, 주사형 전자 현미경에 의해, 복수의 무기 섬유를 촬영하고, 그 관찰상으로부터 무기 섬유를 임의로 300개 선택하고, 그들의 섬유 길이 및 섬유 직경을 측정하고, 섬유 직경 모두를 적산해서 개수로 나눈 것을 평균 섬유 길이, 섬유 직경 모두를 적산해서 개수로 나눈 것을 평균 섬유 직경으로 할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 있어서 섬유상의 입자란, 입자에 외접하는 직육면체 중 최소의 체적을 갖는 직육면체(외접 직육면체)의 가장 긴 변을 긴 직경 L, 다음으로 긴 변을 짧은 직경 B, 가장 짧은 변을 두께 T라 정의했을 때, L/B 및 L/T가 모두 3 이상인 입자를 말하며, 긴 직경 L이 섬유 길이, 짧은 직경 B가 섬유 직경에 상당한다. 판상의 입자란, L/B가 3보다 작고, L/T가 3 이상인 입자이다.
- [0037] 무기 섬유는, 열가소성 수지와와의 습윤성을 높이고, 얻어지는 수지 조성물의 기계 강도 등의 물성을 한층 더 향상시키기 위해서, 본 발명에서 사용하는 무기 섬유의 표면에 표면 처리제를 포함하는 처리층이 형성되어 있어도 된다. 표면 처리제로서는, 실란 커플링제, 티타늄 커플링제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 실란 커플링제가 바람직하고, 아미노계 실란 커플링제, 에폭시계 실란 커플링제, 비닐계 실란 커플링제, 알킬계 실란 커플링제가

더욱 바람직하다. 이들을 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

- [0038] 아미노계 실란 커플링제로서는, 예를 들어 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0039] 에폭시계 실란 커플링제로서는, 예를 들어 3-글리시딜옥시프로필(디메톡시)메틸실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 디에톡시(3-글리시딜옥시프로필)메틸실란, 트리에톡시(3-글리시딜옥시프로필)실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0040] 비닐계 실란 커플링제로서는, 예를 들어 비닐트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0041] 알킬계 실란 커플링제로서는, 예를 들어 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 이소부틸트리에톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헥실트리에톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, n-데실트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0042] 무기 섬유 표면의 표면 처리제를 포함하는 처리층을 형성하는 방법으로서, 공지된 표면 처리 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어 가수 분해를 촉진하는 용매(예를 들어, 물, 알코올 또는 이들의 혼합 용매)에 표면 처리제를 용해해서 용액으로 하고, 그 용액을 무기 섬유에 분무하는 습식법, 수지 조성물에 무기 섬유와 표면 처리제를 배합하는 인테그럴 블렌드법 등으로 이루어진다.
- [0043] 표면 처리제를 본 발명의 무기 섬유의 표면에 처리할 때의 해당 표면 처리제의 양은 특별히 한정되지 않지만, 습식법의 경우, 무기 섬유 100질량부에 대하여 표면 처리제가 0.1질량부 내지 5질량부, 바람직하게는 0.3질량부 내지 2질량부가 되도록 표면 처리제의 용액을 분무하면 된다. 또한, 인테그럴 블렌드법의 경우에는 무기 섬유 100질량부에 대하여 표면 처리제가 0.1질량부 내지 20질량부가 되도록 표면 처리제를 수지 조성물에 배합하면 된다. 표면 처리제의 양을 상기 범위 내로 함으로써, 열가소성 수지와 밀착성이 향상되고, 무기 섬유의 분산성을 향상될 수 있다.
- [0044] (열가소성 수지 (B))
- [0045] 본 발명의 수지 조성물에 사용하는 열가소성 수지로서는, 3차원 프린터로 사용할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리프로필렌(PP) 수지, 폴리에틸렌(PE) 수지, 환상 폴리올레핀(COP) 수지, 환상 올레핀·공중합체(COC) 수지 등의 폴리올레핀 수지; 폴리스티렌(PS) 수지, 신디오택틱 폴리스티렌(PS) 수지, 아크릴로니트릴-부틸렌-스티렌 공중합체(ABS) 수지 등의 스티렌계 수지; 폴리락트산(PLA) 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 수지 등의 폴리에스테르계 수지; 폴리아세탈(POM) 수지; 폴리카르보네이트(PC) 수지; 폴리아미드 6 수지, 폴리아미드 66 수지, 폴리아미드 11 수지, 폴리아미드 12 수지, 폴리아미드 46 수지, 폴리아미드 6 수지와 폴리아미드 66 수지의 공중합체(폴리아미드 6/66 수지), 폴리아미드 6 수지와 폴리아미드 12 수지의 공중합체(폴리아미드 6/12 수지) 등의 지방족 폴리아미드(PA) 수지; 폴리아미드 MXD6 수지, 폴리아미드 6T 수지, 폴리아미드 9T 수지, 폴리아미드 10T 수지 등의 방향환을 갖는 구조 단위와 방향환을 갖지 않은 구조 단위를 포함하는 반방향족 폴리아미드(PA) 수지; 폴리페닐렌술퍼드(PPS) 수지; 폴리에테르술퍼드(PES) 수지; 액정 폴리에스테르(LCP) 수지; 폴리에테르케톤(PEK) 수지, 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 수지, 폴리에테르케톤(PEKK) 수지, 폴리에테르에테르케톤(PEEKK) 등의 폴리에테르 방향족 케톤 수지; 폴리에테르이미드(PEI) 수지; 폴리아미드이미드(PAI) 수지; 열가소성 폴리이미드(TPI) 수지; 등을 예시할 수 있다.
- [0046] 열용해 적층 방식 3차원 프린터 및 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터에 있어서는, 폴리올레핀 수지, 스티렌계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아세탈(POM) 수지, 폴리카르보네이트(PC) 수지, 지방족 폴리아미드(PA) 수지, 반방향족 폴리아미드(PA) 수지, 폴리페닐렌술퍼드(PPS) 수지, 폴리에테르이미드(PEI) 수지, 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 수지에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0047] 상기 열가소성 수지에서 선택되는 상용성이 있는 2종 이상의 열가소성 수지끼리의 혼합물, 즉 폴리머 알로이 등도 사용할 수 있다.

- [0048] (기타 첨가제 (C))
- [0049] 본 발명의 수지 조성물은, 그의 바람직한 물성을 손상시키지 않는 범위에 있어서, 기타 첨가제를 함유할 수 있다. 기타 첨가제로서는, 상술한 무기 섬유 이외의 무기 충전제, 안정제, 핵 형성제, 대전 방지제, 노화 방지제 (산화 방지제), 내후제, 금속 불활성제, 자외선 흡수제, 방균·방미제, 방취제, 도전성 부여제, 분산제, 연화제 (가소제), 착색제, 난연제, 제진제, 중화제, 블로킹 방지제, 유동성 개량제, 이형제, 활제, 내충격성 개량제 등을 들 수 있고, 이들을 1종 또는 2종 이상을 함유할 수 있다.
- [0050] (수지 조성물의 제조 방법)
- [0051] 본 발명의 수지 조성물은, 무기 섬유 (A) 및 열가소성 수지 (B), 필요에 따라서 또한 기타 첨가제 (C)의 성분을, 혼합 및 가열(특히, 용융 혼련)함으로써 제조할 수 있다.
- [0052] 용융 혼련에는, 예를 들어 2축 압출기 등의 공지된 용융 혼련 장치를 사용할 수 있다. 구체적으로는, (1) 혼합기(팁블러, 헨셀 믹서 등)로 각 성분을 예비 혼합하고, 용융 혼련 장치로 용융 혼련하여, 펠릿화 수단(펠리티라이저 등)으로 펠릿화하는 방법; (2) 소망하는 성분의 마스터 배치를 조정하고, 필요에 따라 다른 성분을 혼합해서 용융 혼련 장치로 용융 혼련해서 펠릿화하는 방법; (3) 각 성분을 용융 혼련 장치에 공급해서 펠릿화하는 방법 등에 의해 제조할 수 있다.
- [0053] 용융 혼련에 있어서의 가공 온도는, 열가소성 수지 (B)가 용융할 수 있는 온도이면 특별히 한정은 없다. 통상, 용융 혼련에 사용하는 용융 혼련 장치의 실린더 온도를 이 범위로 조정한다.
- [0054] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 무기 섬유 (A)의 함유량은, 수지 조성물의 합계량 100질량% 중에 1질량% 내지 40질량%인 것이 바람직하고, 3질량% 내지 30질량%인 것이 보다 바람직하고, 7질량% 내지 25질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 열가소성 수지 (B)의 함유량은, 수지 조성물의 합계량 100질량% 중에 50질량% 내지 99질량%인 것이 바람직하고, 60질량% 내지 97질량%인 것이 보다 바람직하고, 65질량% 내지 93질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0056] 본 발명에서 사용해도 되는 상기 필수 성분 이외의 첨가제인 기타 첨가제 (C)의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 바람직한 물성을 손상시키지 않는 범위이면 특별히 제한은 없다. 통상은, 수지 조성물의 합계량 100질량% 중에 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하이다.
- [0057] 본 발명의 수지 조성물의 각 성분을 상기의 범위로 조정함으로써, 3차원 프린터를 사용한 조형에 있어서 조형물의 층간 박리, 조형물의 휨·수축을 개선할 수 있다.
- [0058] 이렇게 해서, 원하는 효과를 발휘하는 본 발명의 수지 조성물이 제조된다.
- [0059] <3차원 프린터용 조형 재료>
- [0060] 본 발명의 수지 조성물은, 3차원 프린터용 조형 재료이다. 본 발명에 있어서, 3차원 프린터용 조형 재료란, 3차원 프린터(부가 제조 장치라고도 한다)에 적용해서 3차원 조형물을 얻을 때의 재료이며, 수지 조성물에 의해 구성된다.
- [0061] 본 발명의 3차원 프린터용 조형 재료는, 컴퓨터 상의 설계도에 기초하여, 상기 조형 재료를 가열 용융함으로써 조형하는 방식이면 어느 것의 방식에 있어서도 사용할 수 있지만, 예를 들어 열용해 적층 방식, 분말 층 용융 결합 방식에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0062] 열용해 적층 방식이란, 펠릿 형상, 필라멘트라고 불리는 실 형상 등의 형상을 갖는 열가소성 수지를 압출 헤드 내부의 가열 수단에서 유동화한 뒤, 노즐로부터 플랫폼 위로 토출하고, 조금씩 적층하면서 냉각 고화해서 원하는 조형물을 조형하는 방법이다. 본 발명의 수지 조성물을 조형 재료로 함으로써, 유리 섬유, 탄소 섬유 등의 섬유상 필러를 배합한 수지 조성물과 같은 압출 헤드의 막힘, 압출 헤드의 마모가 발생하지 않고, 열용해 적층 방식 3차원 프린터를 사용하여 조형하는 것이 가능하고, 예를 들어 헤드 직경이 0.5mm 이하와 같은 가는 노즐이어도 압출 헤드의 막힘, 압출 헤드의 마모가 발생하지 않고 조형하는 것이 가능하다. 또한, 이유는 분명치는 않지만, 무기 섬유 (A)에 의해 조형물의 휨·수축을 개선할 뿐만 아니라, 적층한 수지간의 계면 강도가 향상됨으로써 조형물의 층간 박리를 억제할 수 있는 것이라 생각된다.
- [0063] 필라멘트를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 상술한 방법으로 제조된 본 발명의 수지 조성물을, 성형



기의 다이스 구멍으로부터 용융 스트랜드로서 압출하고, 냉각 수조로 유도해서 스트랜드를 얻는 압출 공정, 스트랜드를 가열 연신해서 필라멘트를 얻는 연신 공정, 연신한 필라멘트를 권취하는 공정을 갖는 방법을 들 수 있다.

- [0064] 상기 필라멘트의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 단면 형상이, 원형, 사각형, 편평, 타원상, 누에 고치상, 삼엽상, 및 이것과 비슷한 형상의 비원형 형상이 예시된다. 취급의 관점에서는, 원형이 바람직하다. 필라멘트의 길이는 한정되지 않고, 공업상의 제조 조건에 따라서, 혹은 열용해 적층 방식 3차원 프린터로서의 이용을 방해하지 않는 범위에서 임의의 값으로 설정할 수 있다. 또한, 필라멘트의 직경도 특별히 한정되지 않고, 0.5mm 내지 3mm, 특히는 1mm 내지 2mm가 예시된다. 또한, 필라멘트의 직경은, 필라멘트의 길이 방향에 대하여 수직 방향의 단면에 대해서 측정된 직경 중, 가장 긴 직경의 것을 가리킨다.
- [0065] 상기 필라멘트는, 본 발명의 수지 조성물 이외의 수지 성분을 병용해서 복합 필라멘트로 해도 된다. 복합 필라멘트의 단면 구성으로서, 방사상 배열형, 사이드 바이 사이드형, 해도형, 또는 심초형인 구성이 예시된다.
- [0066] 분말 층 용융 결합 방식이란, 수지 분말을 1층마다 적층하고, 단면 형상을 레이저나 전자 빔 등의 에너지원으로 용융해서 고화시켜 조형하는 방법이다. 본 발명의 수지 조성물을 조형 재료로 함으로써, 이유는 분명치는 않지만, 무기 섬유 (A)에 의해 조형물의 휨·수축을 개선할뿐만 아니라, 적층한 수지간의 계면 강도가 향상됨으로써 조형물의 층간 박리를 억제할 수 있는 것이라 생각된다.
- [0067] 수지 분말을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 수지 조성물을, 크러셔 등으로 조분쇄한 후, 제트 밀 등을 사용해서 미분쇄하고, 그 후, 분급하여, 수지 분말을 제조하는 방법(기계적 분쇄법); 수지 조성물을 용매에 용해시킨 후, 냉각해서 수지 분말을 제조하는 방법(침전법); 수지 A와, 수지 A와 상용하지 않는 수지 B를 용융 혼합하고, 얻어진 용융 혼합물을 수지 A의 빈용매 또한 수지 B의 양용매인 용매 중에 침지하고, 해당 용융 혼합물을 붕괴시킴으로써 수지 분말을 제조하는 방법(용융 혼합법); 등을 들 수 있다. 수지 분말의 입자 직경은 한정되지 않고, 공업상의 제조 조건에 따라, 혹은 3차원 프린터로서의 이용을 방해하지 않는 범위에서 임의의 값으로 설정할 수 있지만, 평균 입자 직경은, 바람직하게는 10 $\mu$ m 내지 150 $\mu$ m이고, 보다 바람직하게는 30 $\mu$ m 내지 80 $\mu$ m이다.
- [0068] 평균 입자 직경은, 레이저 회절·산란법에 의해 측정할 수 있고, 레이저 회절·산란법에 의해 측정되는 입도 분포에 있어서의 적산 기준 누적 50% 시의 입자 직경(체적 기준 누적 50% 입자 직경), 즉 D<sub>50</sub>(메디안 직경)이다. 이 체적 기준 누적 50% 입자 직경(D<sub>50</sub>)은, 체적 기준으로 입도 분포를 구하고, 전체 체적을 100%로 한 누적 곡선에 있어서, 입자 사이즈가 작은 것에서부터 입자수를 카운트해 가서, 누적값이 50%가 되는 점의 입자 직경이다.
- [0069] 분말을 구성하는 입자로서는, 구상, 부정형상(아메바상, 부메랑상, 십자가상, 콘페이트상, 감자상 등) 등을 들 수 있지만, 계면 강도의 관점에서 구상인 것이 바람직하다. 입자의 형상은, 예를 들어 주사형 전자 현미경 관찰에 의해 관찰할 수 있다.
- [0070] <조형물 및 그의 제조 방법>
- [0071] 본 발명의 조형물은, 본 발명의 수지 조성물을 3차원 프린터로 조형한 조형물이다. 본 발명의 수지 조성물을 필라멘트로 해서 사용하는 경우, 필라멘트를, 예를 들어 열용해 적층 방식 3차원 프린터에 공급해서 조형함으로써 조형물로 할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물을 분말상으로 해서 사용하는 경우, 수지 분말을, 예를 들어 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터에 공급해서 조형함으로써 조형물로 할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 조형물 제조 방법에서는, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여, 3차원 프린터로 조형물을 제조한다.
- [0073] 본 발명의 수지 조성물을 필라멘트로 해서 사용하는 경우, 필라멘트를, 예를 들어 열용해 적층 방식 3차원 프린터에 공급해서 조형물을 조형할 수 있다. 구체적으로는, 필라멘트를 열용해 적층 방식 3차원 프린터에 공급하고, 압출 헤드 내부의 가열 수단에서 유도화한 뒤, 노즐로부터 플랫폼 위에 토출하여, 목적으로 하는 조형물의 단면 형상에 따라서, 조금씩 적층하면서 냉각 고화해서 조형물을 제조할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 수지 조성물을 수지 분말로 해서 사용하는 경우, 수지 분말을, 예를 들어 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터에 공급해서 조형물을 조형할 수 있다. 구체적으로는, 수지 분말을 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터에 공급하고, 공급 헤드로부터 상하 이동이 가능한 받침 접시 위에 수지 분말의 박층을 형성하고, 목적으로 하는 조형물의 단면 형상에 따라서 레이저나 전자 빔 등의 에너지원으로 용융해서 고화하고, 그 위에 새로운 수지 분말의 박층을 형성하고, 상기와 마찬가지로, 조형물의 단면 형상에 따라서 레이저나 전자 빔 등의 에너지

원으로 용융해서 고화하고, 이들의 공정을 반복함으로써 조형물을 제조할 수 있다.

- [0075] 실시예
- [0076] 이하에 실시예 및 비교예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 전혀 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 실시예 및 비교예에서 사용한 원재료는 구체적으로는 이하와 같다. 평균 섬유 직경과 평균 애스펙트비는 전계 방출형 주사 전자 현미경(SEM, 히타치 하이테크놀로지스사 제조, S-4800)을 사용하여 측정하고, 입자 형상은 SEM에 의해 확인하고, 평균 입자 직경은 카본 블랙을 제외하고 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(시마즈 세이사쿠쇼사 제조, SALD-2100)에 의해 측정하고, 카본 블랙의 평균 입자 직경은 SEM을 사용하여 측정했다.
- [0077] (무기 섬유)
- [0078] 티타늄산칼륨(상품명: TISMO D102, 오즈카 가가꾸사 제조, 평균 섬유 길이: 15 $\mu$ m, 평균 섬유 직경: 0.5 $\mu$ m, 평균 애스펙트비: 30)
- [0079] 월라스토나이트(상품명: 바이스탈 W, 오즈카 가가꾸사 제조, 평균 섬유 길이: 25 $\mu$ m, 평균 섬유 직경: 3 $\mu$ m, 평균 애스펙트비: 8)
- [0080] (열가소성 수지)
- [0081] 폴리아미드 12 수지(PA12 수지)
- [0082] 폴리아미드 MXD6 수지(PAMXD6 수지)
- [0083] 아크릴로니트릴-부틸렌-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지)
- [0084] 환상 올레핀 · 공중합체 수지(COC 수지)
- [0085] 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(PBT 수지)
- [0086] 폴리페닐렌술퍼드 수지(PPS 수지)
- [0087] (기타 첨가제)
- [0088] 카본 블랙(상품명: #3050, 미쯔비시 가가꾸사 제조, 평균 입자 직경 50nm, 부정형상 입자)
- [0089] 탈크(평균 입자 직경 8 $\mu$ m, 판상 입자)
- [0090] 글래스 비즈(상품명: EGB063Z, 포터스-발로티니사 제조, 평균 입자 직경 25 $\mu$ m, 구상 입자)
- [0091] <수지 조성물 및 필라멘트의 제조>
- [0092] (실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 8)
- [0093] 표 1 및 표 2에 나타내는 배합 비율로, 2축 압출기를 사용해서 용융 혼련하여, 각각 펠릿을 제조했다. 또한, 2축 압출기의 실린더 온도는, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에 있어서는 190℃ 내지 230℃, 실시예 5, 실시예 6 및 비교예 5에 있어서는 230℃ 내지 270℃, 실시예 7, 실시예 8 및 비교예 6에 있어서는 200℃ 내지 230℃, 실시예 9 및 비교예 7에 있어서는 210℃ 내지 240℃, 실시예 10, 실시예 11 및 비교예 8에 있어서는 200℃ 내지 250℃였다.
- [0094] 얻어진 펠릿을 필라멘트 압출기에 투입하고, 필라멘트 직경 1.7mm의 필라멘트를 얻었다.

표 1

	타타모산칼슘 염기소성수지	질량 %	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
무기 첨유	PA12 수지	5	5	10	20	10	100	99	95	90
열가소성 수지	카본 블랙	95	95	90	80	90	1	1	5	10
기타 첨가제	칼슘 염									

표 2

열가소성 수지	실시예 5			실시예 6			실시예 7			실시예 8			실시예 9			실시예 10			실시예 11		
	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	
터타늄산화물	10	20	100	10	20	100	10	20	100	10	20	100	10	20	100	10	20	100	10	20	100
PAMDS수지	90	80		90	80		90	80		90	80		90	80		90	80		90	80	
ABS수지																					
COCA수지																					
PBT수지																					

[0096]

[0097] <열용해 적층 방식에 의한 3차원 조형물의 제조>

[0098] (시험예 1 내지 11, 비교 시험예 1 내지 8)

[0099] 실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 8에서 얻어진 필라멘트를, 열용해 적층 방식 3차원 프린터(MUTOH사 제조, 상품명: MF1100)에 의해, 표 3 및 표 4에 나타난 프린트 조건으로 두께 방향으로 적층하는 세로 100mm×가로 2mm×두께 50mm의 평판 형상의 조형물을 제작했다.

[0100] 도 1에 비교예 1의 수지 조성물을 사용해서 제조한 조형물(비교 시험예 1), 도 2에 실시예 2의 수지 조성물을 사용해서 제조한 조형물(시험예 2)의 사진을 나타냈다.

- [0101] (시험예 12 내지 22, 비교 시험예 9 내지 16)
- [0102] 실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 8에서 얻어진 필라멘트를, 열용해 적층 방식 3차원 프린터(MUTOH사 제조, 상품명: MF1100)에 의해, 도 3에 도시하는 형상의 인장 덤벨 시험편을, 표 5 및 표 6에 나타난 프린트 조건에서 제작했다.
- [0103] (시험예 23 내지 33, 비교 시험예 17 내지 22)
- [0104] 실시예 1 내지 11, 비교예 1, 비교예 4 내지 8에서 얻어진 필라멘트를, 열용해 적층 방식 3차원 프린터(MUTOH사 제조, 상품명: MF1100)에 의해, 도 4에 도시하는 형상의 굽힘 시험편을, 표 7 및 표 8에 나타난 프린트 조건에서 제작했다.
- [0105] <평가>
- [0106] (1) 휨양
- [0107] 표 3 및 표 4의 조건에서 제작한 평판 형상의 조형물에 대해서, 휨양을 노기스로 측정했다. 휨양 W는, 도 5에 도시한 바와 같이, 조형 진행 방향에 있어서의 중앙부와 단부에서의, 조형 적층 방향에 있어서의 높이의 차이이다. 결과를 표 3 및 표 4에 나타냈다.
- [0108] (2) 수축률
- [0109] 표 3 및 표 4의 조건에서 제작한 평판 형상의 조형물의 수축률을 측정했다. 수축률은, 적층 방향과 진행 방향에 있어서 측정했다. 적층 방향의 수축률은, 도 5에 도시하는 조형 적층 방향의 두께 b에 있어서의 수축률이다. 진행 방향의 수축률은, 도 5에 도시하는 조형 진행 방향의 길이 a에 있어서의 수축률이다. 결과를 표 3 및 표 4에 나타냈다.
- [0110] (3) 계면 밀착력
- [0111] 표 3 및 표 4의 조건에서 제작한 평판 형상의 조형물을, 적층 방향으로 폭 10mm의 직사각형으로 커트하고, 얻어진 직사각을 오토그래프 AG-5000(시마즈 세이사쿠쇼사제)로 지점간 거리 30mm의 3점 굽힘 시험에 의해 굽힘 응력을 측정하여, 계면 밀착력이라 했다. 결과를 표 3 및 표 4에 나타냈다.
- [0112] (4) 인장 강도
- [0113] 표 5 및 표 6의 조건에서 제작한 인장 덤벨 시험편에 대해서, 오토그래프 AG-1(시마즈 세이사쿠쇼사제)로 인장 강도를 측정하고, 결과를 표 5 및 표 6에 나타냈다.
- [0114] (5) 굽힘 강도 및 굽힘 탄성률
- [0115] 표 7 및 표 8의 조건에서 제작한 굽힘 시험편에 대해서 오토그래프 AG-5000(시마즈 세이사쿠쇼사제)으로 지점간 거리 60mm의 3점 굽힘 시험에 의해 굽힘 강도 및 굽힘 탄성률을 측정하고, 결과를 표 7 및 표 8에 나타냈다.

표 3

시용-재료	시험예 1	시험예 2	시험예 3	시험예 4	비교 시험예 1	비교 시험예 2	비교 시험예 3	비교 시험예 4
노출 온도 (°C)	250	250	250	250	210	250	250	250
헤트캐드 온도 (°C)	30	30	30	30	30	30	30	30
중요이(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
헤드 이송 속도 (mm/sec)	30	30	30	30	30	30	30	30
필양 (mm)	1.2	0.4	0.3	2.0	3.1	3.0	3.0	1.9
수축률 적층 방향 (%)	0.32	0.18	0.02	0.08	0.64	0.61	0.54	0.43
수축률 진행 방향 (%)	1.2	0.72	0.56	1.1	5.3	5.1	4.9	2.3
케던 밀도 (MPa)	39	68	60	38	50	48	47	44

표 4

사용 재료	시험예 5	시험예 6	비교 시험예 5	시험예 7	시험예 8	비교 시험예 6	시험예 9	비교 시험예 7	시험예 10	시험예 11	비교 시험예 8
노출 온도 (°C)	230	230	230	230	230	230	230	220	230	230	230
형틀베드 온도 (°C)	30	30	30	80	80	80	85	85	30	30	30
충격 높이 (mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
형틀 직경 (mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
헤드 이동 속도 (mm/sec)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
형양 (mm)	0.5	0.3	2.9	0.8	0.5	1.5	0.1	0.8	1.5	0.9	3.6
수축률 측정 방향 (%)	0.21	0.09	0.58	0.18	0.15	0.88	0.6	1.0	0.58	0.23	1.1
수축률 진행 방향 (%)	0.79	0.64	4.8	0.10	0.08	0.28	0.04	0.25	1.42	0.96	6.21
계면 밀착력 (MPa)	75	77	61	41	42	35	25	19	62	68	52

[0117]

[0118]

표 3 및 표 4로부터, PA12 수지, PAMXD6 수지, ABS 수지, COC 수지, PBT 수지에 무기 섬유를 배합한 시험예 1 내지 11은, PA12 수지, PAMXD6 수지, ABS 수지, COC 수지, PBT 수지에 무기 섬유가 배합되지 않은 비교 시험예 1 내지 8에 비해, 힘양이 대폭으로 작아지고, 수축률도 적층 방향, 진행 방향 모두 대폭으로 작아지는 것을 알 수 있다. 또한, 계면 밀착력이 크게 향상되고 있는 것을 알 수 있다.

[0119]

또한, 비교 시험예 1과 비교 시험예 2 내지 4의 대비로부터 명백해진 바와 같이, 통상, 열가소성 수지에 카본 블랙이나 탈크와 같은 무기 첨가제를 첨가하면, 계면 밀착력이 저하된다. 그러나, 예를 들어 시험예 1 내지 4와 비교 시험예 1을 비교하면, 열가소성 수지에 본 발명의 무기 섬유를 가함으로써, 계면 밀착력이 높아진다고 하는 예기치 못한 효과가 발휘되는 것을 알 수 있다.

표 5

사용 재료	시험예 12	시험예 13	시험예 4	시험예 5	비교 시험예 9	비교 시험예 10	비교 시험예 11	비교 시험예 12
노출 온도 (°C)	250	250	250	250	210	250	250	250
항복 온도 (°C)	30	30	30	30	30	30	30	30
충격 높이 (mm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
충격 속도 (mm/sec)	30	30	30	30	30	30	30	30
인장 강도 (MPa)	60	64	74	60	57	52	43	50

[0120]



표 6

시용 계호	시험예 16	시험예 17	비교 시험예 5	시험예 18	시험예 19	비교 시험예 6	시험예 20	비교 시험예 7	시험예 21	시험예 22	비교 시험예 8
노출 온도 (°C)	250	250	250	230	230	230	230	220	285	265	265
침투 깊이 (mm)	30	30	30	80	30	30	85	85	30	30	30
중심 온도 (°C)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5
중심 온도 (mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
인장 강도 (MPa)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30

[0121]

[0122]

표 5 및 표 6으로부터, 무기 섬유를 배합한 시험예 12 내지 22는, 무기 섬유가 배합되지 않은 비교 시험예 9 내지 16에 비해, 인장 강도도 높게 되어 있는 것을 알 수 있다.

표 7

	시험예 23	시험예 24	시험예 25	시험예 26	비교 시험예 17	비교 시험예 18
사용 재료	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 4
조형 조건	노출 온도 (°C)	250	250	250	210	250
	히트베드 온도 (°C)	30	30	30	30	30
	층 두께 (mm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	헤드 직경 (mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
물성	헤드 이송 속도 (mm/sec)	30	30	30	30	30
	압입 강도 (MPa)	52	58	73	54	54
	압입 탄성률 (GPa)	1.7	2.1	3.2	1.8	2.4

[0123]

표 8

사용 재료	시험예 27	시험예 28	비교 시험예 19	시험예 29	시험예 30	비교 시험예 20	시험예 31	비교 시험예 21	시험예 32	시험예 33	비교 시험예 22
조형 조건	노출 온도 (°C)	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	히트베드 온도 (°C)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	층 두께 (mm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	헤드 직경 (mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
물성	헤드 이송 속도 (mm/sec)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	압입 강도 (MPa)	132	187	114	72	72	61	83	82	115	69
	압입 탄성률 (GPa)	4.6	6.6	2.6	3.8	3.9	1.7	4.3	3.7	5.8	2.1

[0124]

[0125] 표 7 및 표 8로부터, 무기 섬유를 배합한 시험에 23 내지 33은, 무기 섬유가 배합되지 않은 비교 시험에 17, 비교에 시험에 19 내지 22에 비해, 굽힘 강도 및 굽힘 탄성률도 높게 되어 있는 것을 알 수 있다. 판상 입자가 배합된 비교 시험에 18은, 굽힘 강도 및 굽힘 탄성률은 높게 되어 있지만, 표 3 및 표 5로부터 수축률, 계면 밀착력, 인장 강도는 향상되지 않는 것을 알 수 있다.

[0126] <수지 조성물 및 수지 분말의 제조>

[0127] (실시에 12, 비교예 9 내지 10)

[0128] 표 9에 나타내는 배합 비율로, 2축 압출기를 사용해서 용융 혼련하고, 각각 펠릿을 제조했다. 또한, 2축 압출기의 실린더 온도는, 270℃ 내지 300℃였다. 얻어진 펠릿과 폴리에틸렌옥사이드를 280℃ 내지 300℃에서 용융 혼합하고, 완성된 혼합물을, 물에 침지해 폴리에틸렌옥사이드를 용해함으로써 구상 수지 분말을 얻었다. 구상 수지 분말의 평균 입자 직경은 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(시마즈 세이사쿠쇼사 제조, SALD-2100)에 의해 측정하고, 실시예 12는 70 $\mu$ m, 비교예 9는 50 $\mu$ m, 비교예 10은 50 $\mu$ m였다.

표 9

			실시예 12	비교예 9	비교예 10
무기 섬유	티타늄산칼륨	질량 %	20		
열가소성 수지	PPS 수지	질량 %	80	100	50
기타 첨가제	글래스 비즈	질량 %			50

[0129]

[0130] <분말 층 용융 결합 방식에 의한 3차원 조형물의 제조>

[0131] (시험예 34, 비교 시험예 23 내지 24)

[0132] 실시예 12, 비교예 9 내지 10에서 얻어진 구상 수지 분말을, 분말 층 용융 결합 방식 3차원 프린터(엑스펙트사 제조, 상품명: RaFaE111150-HT)에 의해, 도 4에 도시하는 형상의 굽힘 시험편을, 표 10에 나타낸 프린트 조건에서 제작했다.

[0133] <평가>

[0134] (1) 휨양

[0135] 표 10의 조건에서 제작한 굽힘 시험편의 조형물에 대해서, 휨양을 비접촉 거칠기·형상 측정기(원샷 3D 형상 측정기 VR-3000, 키엔스사제)로 측정했다. 휨양 W는, 도 6에 도시하는 바와 같이, 굽힘 시험편에 있어서의 중앙부와 단부에서의, 조형 적층 방향에 있어서의 높이의 차이이다. 결과를 표 10에 나타냈다.

[0136] (2) 수축률

[0137] 표 10의 조건에서 제작한 굽힘 시험편의 조형물의 수축률을 측정했다. 수축률은, 적층 방향에 있어서 측정했다. 적층 방향의 수축률은, 굽힘 시험편의 조형 적층 방향의 두께에 있어서의 수축률이다.

[0138] (3) 계면 밀착력

[0139] 표 10의 조건에서 제작한 굽힘 시험편의 조형물의 굽힘 강도를 충전 밀도로 나눈 것을 계면 밀착력이라 했다. 충전 밀도란 굽힘 시험편의 조형물의 비중을, 사출 성형품(동일 배합 조성의 펠릿을 사용해서 사출 성형한 동일 형상의 성형체)의 밀도로 나눈 것이다. 분말 층 용융 결합 방식에 의해 얻어지는 굽힘 시험편의 조형물의 굽힘 강도는, 분말끼리의 각 계면 강도의 총합이며, 충전 밀도가 작아지면 그 만큼 계면이 줄어들고, 굽힘 강도도 작아진다.

[0140] 굽힘 강도는 표 10의 조건에서 제작한 굽힘 시험편을 오토그래프 AG-5000(시마즈 세이사쿠쇼사제)에서 지점간 거리 60mm의 3점 굽힘 시험에 의해 굽힘 응력을 측정하고, 조형물의 비중에 대해서는, JIS Z8807에 준하여 측정했다.

[0141] (4) 굽힘 강도

[0142] 표 10의 조건에서 제작한 굽힘 시험편의 조형물에 대해서 오토그래프 AG-5000(시마즈 세이사쿠쇼사제)에서 지점간 거리 60mm의 3점 굽힘 시험에 의해 굽힘 강도를 측정하고, 결과를 표 10에 나타냈다.

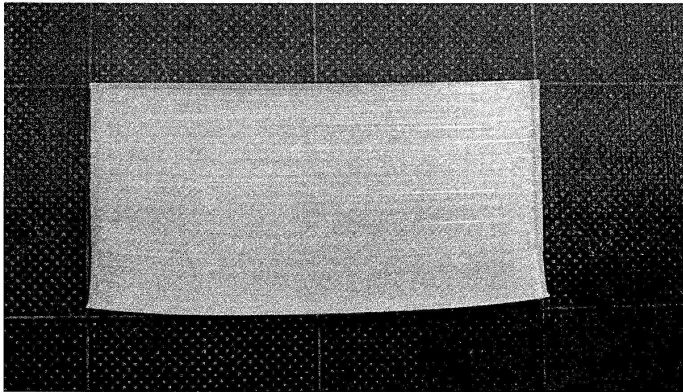
표 10

		시험예 34	비교 시험예 23	비교 시험예 24
사용 재료		실시예 12	비교예 9	비교예 10
조형 조건	레이저 출력 (W)	11	11	11
	피트 온도 (°C)	240	240	240
	파트 온도 (°C)	250	250	250
	층 높이(mm)	0.1	0.1	0.1
물성	횡양 (mm)	2.1	3.9	3.2
	수축률 (%)	0.9	1.5	1.1
	계면 밀착력 (MPa)	97	84	48
	굽힘 강도 (MPa)	92	80	46

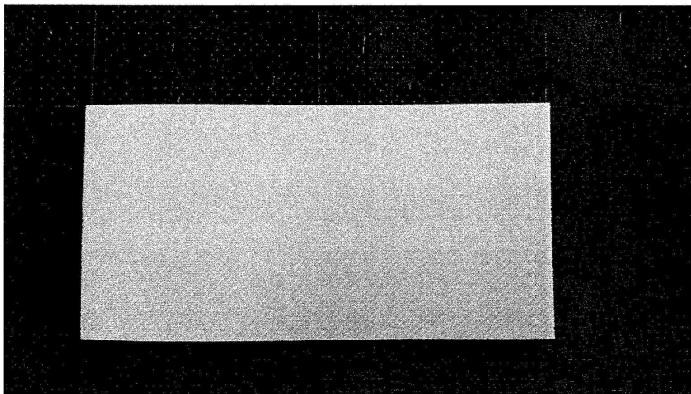
[0143]

도면

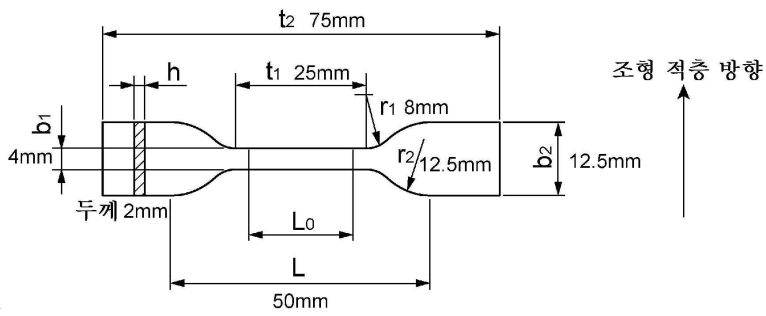
도면1



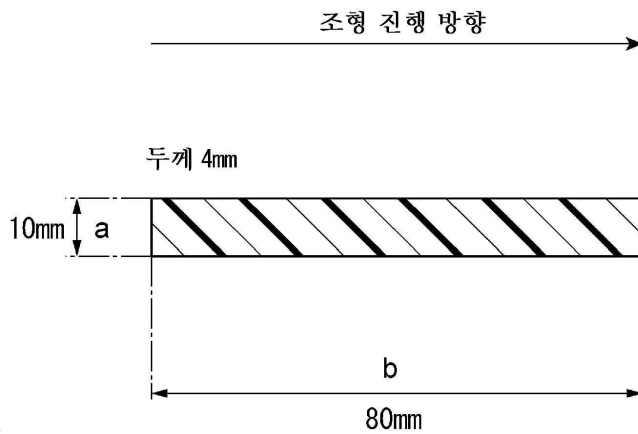
도면2



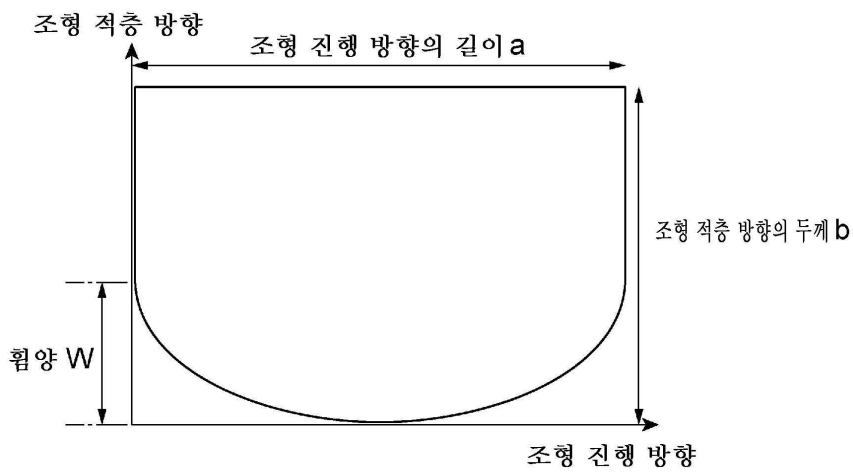
도면3



도면4



도면5



도면6

