



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0114668
(43) 공개일자 2018년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B29B 11/16 (2006.01) *B29C 67/00* (2017.01)
B33Y 70/00 (2015.01) *B29K 105/00* (2006.01)
B29K 105/26 (2006.01) *B29K 25/00* (2006.01)
B29K 503/08 (2006.01) *B29K 507/04* (2006.01)
B29K 705/02 (2006.01) *B29K 705/08* (2006.01)
B29K 705/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B29B 11/16 (2013.01)
B29C 64/106 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2017-0046625

(22) 출원일자 2017년04월11일

심사청구일자 2017년04월11일

(71) 출원인

박준형

경기도 성남시 분당구 불정로 397, 305동 1202호
(서현동, 효자촌)

박희석

서울특별시 강남구 개포로 516, 705동 1301호 (개포동, 주공아파트)

(72) 발명자

박준형

경기도 성남시 분당구 불정로 397, 305동 1202호
(서현동, 효자촌)

박희석

서울특별시 강남구 개포로 516, 705동 1301호 (개포동, 주공아파트)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 7 항

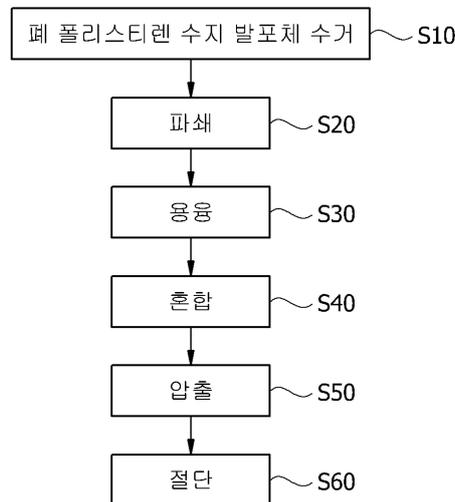
(54) 발명의 명칭 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물 및 이의 제조방법이 개시되어 있다.

이 중, 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물은 유기용매에 의해 용융된 폐 폴리스티렌 수지 발포체의 용융물 80 내지 90중량부, 그라파이트를 포함하는 무기충진제 5 내지 10 중량부, 금속분말 0.5 내지 10 중량부 및 첨가제 1 내지 3 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B33Y 70/00 (2013.01)
B29K 2025/06 (2013.01)
B29K 2105/0026 (2013.01)
B29K 2105/26 (2013.01)
B29K 2503/08 (2013.01)
B29K 2507/04 (2013.01)
B29K 2705/02 (2013.01)
B29K 2705/08 (2013.01)
B29K 2705/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

유기용매에 의해 용융된 페 폴리스티렌 수지 발포체의 용융물 80 내지 90중량부, 그래파이트를 포함하는 무기충진제 5 내지 10 중량부, 금속분말 0.5 내지 10 중량부 및 첨가제 1 내지 3 중량부를 포함하는 페 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 무기충진제는 그래파이트 100 중량부에, 카본블랙 1 내지 2.5중량부, 흑연 0.5 내지 2중량부, 마이카 0.3 내지 1중량부, 실리카 0.1 내지 0.8중량부, 황산칼슘 10 내지 15중량부, 탄산바륨 9 내지 14중량부, 탄산마그네슘 7.4 내지 15중량부, 황산바륨 0.5 내지 6중량부, 옥시철페이트 2 내지 8중량부, 산화주석 3 내지 5중량부, 카울린 0.7 내지 2.5중량부 및 탄화규소 5 내지 9중량부가 혼합되어 이루어진 것을 특징으로 하는 페 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 금속분말은 스테인레스, 니켈, 알루미늄 및 티타늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지되, 금속분말의 입자크기는 0.1 내지 20 μ m인 것을 특징으로 하는 페 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 첨가제는 가소제, 난연제, 정전기방지제 및 결정핵제로 이루어지되,

상기 가소제는 주가소제 30 내지 100중량부 및 이소노닐 2-에틸헥사노에이트(Isononyl 2-ethylhexanoate), 이소데실 2-에틸헥사노에이트(Isodecyl 2-ethylhexanoate), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 부가소제 5 내지 60중량부로 이루어진 것을 특징으로 하는 페 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 주가소제는 디에틸헥실 프탈레이트(DEHP, di-ethylhexyl phthalate), 디부틸 프탈레이트(DBP, di-butyl phthalate), 디이소데실 프탈레이트(DIDP, di-isodecyl phthalate), 부틸벤질 프탈레이트(BBP, Butyl Benzyl phthalate), 디이소노닐 프탈레이트(DINP, di-isononyl phthalate), 및 디-n-옥틸 프탈레이트(DNOP, di-n-octyl phthalate)로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 혹은 2종 이상이 혼합되어 이루어진 것을 특징으로 하는 페 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물.

청구항 6

상기 청구항 1 내지 5에 기재된 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물을 펠렛화 하여 제공되는 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트.

청구항 7

청구항 6에 기재된 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트의 제조방법으로,

폐 폴리스티렌 수지 발포체를 수거한 후 선별하는 단계;

선별된 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 파쇄기에 의해 소정 크기로 파쇄하는 단계;

파쇄된 입자상의 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 유기용매에 의해 용융시키는 단계;

폐 폴리스티렌 수지 발포체의 용융물과 그래파이트를 포함하는 무기충진제, 금속분말 및 첨가제를 교반기에 투입하여 혼합하는 단계;

혼합물을 압출기에 투입하고 100 내지 130℃의 압출온도에 의해 1.5 내지 3mm의 직경을 가지도록 연속적으로 압출하는 단계;

압출되는 혼합물을 커터에 의해 소정크기로 절단하여 응고시킨 후, 최대 압축강도가 25 내지 30MPa인 필라멘트를 선별하는 단계;에 의해 제공되는 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3D 프린터용 필라멘트 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더 상세하게는 필라멘트 조성물의 소재로 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용하고, 이에 강도 및 탄성이 우수한 그래파이트를 혼합하여 기계적 물성치를 향상시킨 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 3D 프린터는 기업에서 어떤 물건을 제품화하기 전에 시제품을 만들기 위한 용도로 개발되었으나, 플라스틱 소재에 국한되었던 초기 단계에서 발전하여 나일론과 금속 소재로 범위가 확장되었고, 산업용 시제품뿐만 아니라 여러 방면에서 상용화 단계로 진입하였다.

[0003] 일반적으로 입체 형태를 만드는 방식에 따라 크게 한 층씩 쌓아 올리는 적층형인 3D 프린터 방식(첨가형 또는 폐속조형 방식)과 큰 덩어리를 깎아가는 절삭형 가공방식(컴퓨터 수치제어 조각 방식)으로 구분하며, 입체형상의 대상물은 다양하게 결정될 수 있다.

[0004] 상기 적층형 방식으로는 FDM(Fused Deposition Modeling)방식이 대표적이며, FFF(Fused Filament Fabrication)라고도 불리며 재료는 필라멘트라고 부르는 플라스틱 와이어를 사용한다. 상기 재료는 가열된 압출기를 통과하면서 용융이 되고 노즐을 통해 흘러나온 재료를 출력판에 적층하여 필요한 형상을 조형하는 방식으로 가정에서 집착용으로 사용하는 글루건과 방식이 유사하다.

[0005] 3D 프린터의 재료는 상술한 것과 같이 필라멘트라고 불리는 얇은 플라스틱 실을 이용하며, 필라멘트를 녹여 아래에서부터 위로 층층히 쌓아가는 방식으로 구현되게 된다. 이러한 필라멘트는 제조 회사별로 자체개발한 제품을 출시하여 상용화하고 있으며, 재료에 따른 그 품질이 상이하어 개별온도 조절을 해야 하는 등 매우 적용이 까다롭다.

[0006] 특히, 우리나라의 경우에는 대부분 필라멘트 원료를 외국에서 수입하고 있는 실정으로, 저가의 필라멘트를 쉽게 구현할 수 있는 필요성이 커지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 1. 공개특허공보 제10-2017-0039041호
- (특허문헌 0002) 2. 등록특허공보 제10-1712506호
- (특허문헌 0003) 3. 등록특허공보 제10-1701498호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 필라멘트 조성물의 소재로 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용하고, 이에 강도 및 탄성이 우수한 그라파이트를 혼합하여 기계적 물성치를 향상시킨 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물을 제공함에 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물을 이용하는 3D 프린터용 필라멘트를 제공함에 있다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 3D 프린터용 필라멘트 조성물을 이용하는 3D 프린터용 필라멘트의 제조방법을 제공함에 있다.
- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에 언급한 과제들에 제한되지 않으며, 언급되지 않는 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 일 목적을 달성하기 위한 본 발명은 유기용매에 의해 용융된 폐 폴리스티렌 수지 발포체의 용융물 80 내지 90중량부, 그라파이트를 포함하는 무기충진제 5 내지 10 중량부, 금속분말 0.5 내지 10 중량부 및 첨가제 1 내지 3 중량부를 포함하는 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물이 제공된다.
- [0013] 바람직하게, 상기 무기충진제는 그라파이트 100 중량부에, 카본블랙 1 내지 2.5중량부, 이산화티탄 0.5 내지 2 중량부, 마이카 0.3 내지 1중량부, 실리카 0.1 내지 0.8중량부, 황산칼슘 10 내지 15중량부, 탄산바륨 9 내지 14중량부, 탄산마그네슘 7.4 내지 15중량부, 황산바륨 0.5 내지 6중량부, 옥시셀페이트 2 내지 8중량부, 산화주석 3 내지 5중량부, 카올린 0.7 내지 2.5중량부 및 탄화규소 5 내지 9중량부가 혼합되어 이루어질 수 있다.
- [0014] 바람직하게, 상기 금속분말은 스테인레스, 니켈, 알루미늄 및 티타늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지되, 금속분말의 입자크기는 0.1 내지 20 μ m로 될 수 있다.
- [0015] 바람직하게, 상기 첨가제는 가소제, 난연제, 정전기방지제 및 결정핵제로 이루어지되, 상기 가소제는 주가소제 30 내지 100중량부 및 이소노닐 2-에틸헥사노에이트(Isononyl 2-ethylhexanoate), 이소데실 2-에틸헥사노에이트(Isodecyl 2-ethylhexanoate), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 부가소제 5 내지 60중량부로 이루어질 수 있다.
- [0016] 바람직하게, 상기 주가소제는 디에틸헥실 프탈레이트(DEHP, di-ethylhexyl phthalate), 디부틸 프탈레이트(DBP, di-butyl phthalate), 디이소데실 프탈레이트(DIDP, di-isodecyl phthalate), 부틸벤질 프탈레이트(BBP, Butyl Benzyl phthalate), 디이소노닐 프탈레이트(DINP, di-isononyl phthalate), 및 디-n-옥틸 프탈레이트(DNOP, di-n-octyl phthalate)로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 혹은 2종 이상이 혼합되어 이루어질 수 있다.
- [0017] 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명은 상기에 기재된 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물을 펠렛화 하여 제공되는 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트가 제공된다.
- [0018] 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명은 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트의 제조방법으로, 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 수거한 후 선별하는 단계; 선별된 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 파쇄기에 의해 소정 크기로 파쇄하는 단계; 파쇄된 입자상의 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 유기용매에 의해 용융시키는 단계; 폐 폴리스티렌 수지 발포체의 용융물과 그라파이트를 포함하는 무기충진제, 금속분말 및 첨가제를 교반기에 투입하여 혼합하는 단계; 혼합물을 압출기에 투입하고 100 내지 130 $^{\circ}$ C의 압출온도에 의해 1.5 내지 3mm의 직

경을 가지도록 연속적으로 압출하는 단계; 압출되는 혼합물을 커터에 의해 소정크기로 절단하여 응고시킨 후, 최대 압축강도가 25 내지 30MPa인 필라멘트를 선별하는 단계;에 의해 제공되는 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0019] 과제의 해결수단에 개시된 바에 따르면, 3D 프린터의 잉크에 해당되는 필라멘트의 주요 소재로 폐 폴리스티렌을 활용함에 따라 폐자재를 재활용함에 따른 경제적 이점을 얻을 수 있다.
- [0020] 또한, 폐 폴리스티렌에 그래파이트를 혼합함으로써 폴리스티렌이 ABS 수지에 비해 성형성이 좋지만 내구성이 떨어지는 문제점을 해소할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.
- [0023] 본 발명은 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 폐 폴리스티렌을 활용한다는 점에 특징을 두고 있다.
- [0024] 먼저, 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물은 유기용매에 의해 용융된 폐 폴리스티렌 수지 발포체, 그래파이트를 포함하는 무기충진제, 금속분말 및 첨가제를 포함하여 이루어진다.
- [0025] 여기서, 필라멘트 조성물의 바람직한 함량은 상기 폐 폴리스티렌 수지 발포체가 80 내지 90중량부, 그래파이트를 포함하는 무기충진제는 5 내지 10 중량부, 금속분말은 0.5 내지 10 중량부, 첨가제는 1 내지 3 중량부로 할 수 있다.
- [0026] 폐 폴리스티렌은 주변에서 쉽게 수거하여 취득할 수 있는 소재로서, 폴리스티렌을 발포제에 의해 팽창시킨 것으로 거품 폴리스타이렌, 스타이로폼(styrofoam), 발포스타이렌, 스타이로폴 등 여러 이름으로 불리우며, 영문 머리글자를 따서 EPS로 약칭하기도 한다. 희고 가벼우며, 내수성, 단열성, 방음성, 완충성이 등이 우수하여 이러한 기능이 필요한 곳에 널리 사용되고 있다.
- [0027] 상기 폐 폴리스티렌(Polystyrene, PS)은 열가소성 플라스틱으로, 취성이 있어 단독으로 사용되는 경우는 거의 없고 다른 중합체와 혼합해서 사용하는 경우가 많은데, 대표적인 예로 부타디엔 고무(butadiene rubber)를 섞어서 SBR, SBS, HIPS 등으로 사용하기도 한다.
- [0028] 이러한 폐 폴리스티렌의 주 성분인 폴리스티렌은 가격이 저렴하고 경도가 강한 플라스틱으로 폴리에틸렌 다음으로 일상생활에서 흔히 접할 수 있는 고분자인데, 폴리스티렌에는 순수 폴리스티렌과 순수 폴리스티렌의 단점을 일부 보완한 HIPS 폴리스티렌, 그리고 스티렌에 아크릴과 브티젠을 혼합하여 우수한 특성을 지니는 ABS 수지로 나뉜다.
- [0029] 순수 폴리스티렌은 ABS 수지에 비해 성형성이 좋지만 내구성이 떨어지고 하얗게 마모된다는 단점 때문에 주로 TV와 같은 대형 흑색 가전 장치에 쓰이며 휴대용 장치의 경우 리모컨이나 일반용 전자계산기, 덧붙여 요구르트 용기나 계량용 컵 등에도 많이 쓰인다.
- [0030] 따라서, 본 발명에서는 폴리스티렌 수지가 갖는 상기한 장점을 가지면서도 무기충진제가 혼합됨으로써 강도가

보강되는 장점도 갖게 된다.

- [0031] 상기 페 폴리스티렌 수지의 함량은 80 내지 90 중량부로 될 수 있는데, 80 중량부 이하가 되면 페 폴리스티렌 함량이 적어짐에 따라 경제적 이득이 적고, 90 중량부 이상이 되면 반대로 경제적으로 이득은 되나 필라멘트의 강성에 대한 물성이 약화되어 강도면에서 문제가 발생할 수 있다.
- [0032] 무기충진제는 피 성형물인 필라멘트가 압출성형될 때 피성형물의 기계적 성질, 즉 경도 및 강도 등이 우수한 성질을 갖게 하는 역할을 담당하는 것으로, 이러한 무기충진제는 전체 필라멘트 조성물에 대하여 5 내지 10 중량부가 함량되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 5보다 작은 경우에는 강도가 저하되고, 10보다 큰 경우에는 가공 및 표면 특성이 저하되어 바람직하지 않다.
- [0033] 이러한 무기충진제는 그래파이트, 카본블랙, 흑연, 마이카(운모), 실리카, 황산칼슘, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 황산바륨, 옥시셀페이트, 산화주석, 카올린 및 탄화규소로 이루어질 수 있다.
- [0034] 여기서, 무기충진제 각 조성물의 바람직한 함량은 그래파이트 100 중량부에, 카본블랙 1 내지 2.5중량부, 흑연 0.5 내지 2중량부, 마이카 0.3 내지 1중량부, 실리카 0.1 내지 0.8중량부, 황산칼슘 10 내지 15중량부, 탄산바륨 9 내지 14중량부, 탄산마그네슘 7.4 내지 15중량부, 황산바륨 0.5 내지 6중량부, 옥시셀페이트 2 내지 8중량부, 산화주석 3 내지 5중량부, 카올린 0.7 내지 2.5중량부 및 탄화규소 5 내지 9중량부가 혼합되어 이루어질 수 있다.
- [0035] 특히, 상기 그래파이트는 흑연, 팽창 그래파이트, 산화 그래파이트 등을 포함할 수 있으며, 카본블랙은 CNT(탄소나노튜브), 흑연은 천연흑연, 인조흑연 모두를 사용할 수 있으며 또한, 본 발명에 사용 흑연은 고정 탄소의 양을 98 질량% 바람직하게는 질량 98.5% 이상 더 바람직하게는 질량 99% 이상 일 때 우수한 압축강도를 얻을 수 있다. 본 발명에 사용된 그래파이트는 흑연을 산성 물질과 산화제를 포함하는 용액에 침적시켜 흑연 층간 화합물을 생성하는 공정과 상기의 흑연 층간 화합물을 가열하여 흑연 결정을 C축 방향으로 팽창시켜 팽창흑연을 제조하였다. 상기의 팽창흑연에 사용한 흑연으로는 특히 제한되지는 않지만, 천연 흑연, 열분해 흑연 등 고도로 결정이 발달한 흑연을 사용하는 것이 바람직하나 경제성 등을 고려하여 천연 흑연을 사용하는 것이 바람직하다. 사용한 천연 흑연은 제한하지는 않지만 상용 제품을 채택할 수 있다. 흑연을 팽창처리하는데 사용되는 산성 물질은 황산 또는 황산과 질산의 혼합물을 사용하였다. 산 농도는 95% 이상인 것이 바람직하다. 산성 물질의 사용량은 특별한 제한은 없으며 100중량에 대하여 100 ~ 1000중량 배수를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 산성 물질과 함께 사용되는 산화제로서, 과산화 수소, 염산을 사용하는 것이 양호한 팽창 흑연을 얻을 수 있어서 바람직하다. 산화제로 과산화수소를 사용할 때 과산화 수소 농도는 특별한 제한은 없으나 20 ~ 40중량%가 바람직하다. 그 양에 대해서도 특별한 제한이 없지만 흑연 100 중량부에 대하여 과산화수소함량이 5 ~ 60 중량부 배합하는 것이 바람직하다. 상기의 흑연을 팽창하는 방법은 제한이 없으나 흑연을 상기의 산성용액에 침적한 후 이를 물로 씻고 이를 급속히 고온으로 가열하면 벌레모양으로 방향성 없이 복잡하게 얽혀 형태의 팽창 흑연을 얻을 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 마이카는 일반적으로 2차원적인 판상구조를 가지는 층상규산염에 속하는 것으로, 주요 암광물 중에서 운모는 화성암, 퇴적암, 변성암의 3가지 암석 모두에서 흔하다. 이러한 마이카(Mica)는 칼륨과 알루미늄 외에도 여러 금속을 상당량 포함하고 있는데, 이런 금속에는 마그네슘, 리튬, 망간, 티탄 및 철 등이 있다. 이는 강도향상에 기여된다.
- [0037] 또한, 상기 실리카는 무기물이므로 자외선에 광화학적으로 안정하고 250 μ m 이상의 자외선 영역 및 가시광에서 투명성이며, 화학적으로 안정하고 인체에 무해하여 화장품, 의약, 기타 생체 재료에도 적용할 수 있으며, 분말, 필름 혹은 벌크와 같은 다양한 형태로 가공이 가능하다. 그리고, 다른 무기물 호스트 재료에 비하여 줄-겔 반응 속도를 쉽게 조절할 수 있는 용이점을 가지고 있다. 이는 소광제의 역할을 하게 된다.
- [0038] 또한, 상기 황산칼슘은 칼슘염 수용액에 황산염 수용액을 넣을 때 석출되며 천연적으로는 경석고(硬石膏)로 산출된다. 천연으로는 석고(石膏)로 산출되는 흰 결정으로, 무색이나 흰색을 띠며 물에 잘 녹지 않는다. 모형, 소상(塑像), 고착제 등으로 사용되며, 본원에서는 응집제의 역할을 하게 된다.
- [0039] 또한, 탄산바륨은 바륨염이나 크리스탈 유리·광학유리의 원료로 사용되며, 도자기 및 범랑의 유약, 금속열처리 및 침탄제(浸炭劑), 살충제나 살서제(殺鼠劑) 등으로도 사용되며, 유독하다. 본원에서는 항균제로서의 역할을 하게 된다.

- [0040] 기타, 탄산마그네슘, 황산바륨, 옥시철레이트 등은 탄산바륨과 같이 항균제의 역할 및 강도 보강의 역할을 함께 하며, 산화주석은 방부제의 역할을 하고, 카올린은 배합을 용이하게 하는 역할을 하며, 탄화규소는 경도가 다이아몬드 다음으로 커서 강도 보강제의 역할을 하게 된다.
- [0041] 한편, 상기한 무기 충전제는 표면처리된 것이 바람직하는데, 이러한 표면처리에 이용되는 커플링제는 충전제와 수지와 접착성을 양호하게 하기 위해 이용되는 것으로 예컨대 실란계 커플링제, 티탄계 커플링제 등 임의로 선택되어 이용될 수 있다.
- [0042] 실란계 커플링제의 구체적인 예로, 트리 에톡시 실란, 비닐 트리스 (β -메톡시 에톡시) 실란, γ -메타크릴록시 프로필 트리메톡시 실란, γ -글리시독시 프로필 트리 메톡시 실란, β -(3,4-에폴시 시클로 헥실)에틸 트리 메톡시 실란, N- β (아미노 에틸)- γ 아미노 프로필 트리 메톡시 실란, N- β (아미노 에틸)- γ -아미노 프로필 메틸 디메톡시 실란, γ -아미노 프로필 트리에톡시 실란, N-페닐 γ -아미노 프로필 트리 메톡시 실란, γ -머캅토 프로필 트리 메톡시 실란, γ -클로로 프로필 트리 메톡시 실란, γ -아미노 프로필 트리 메톡시 실란, γ -아미노 프로필 트리스(2-메톡시 에톡시)실란, N-메틸 γ -아미노 프로필 트리 메톡시 실란, N-비닐 벤질 γ -아미노 프로필 트리 에톡시 실란, 트리 아미노 트로필 트리 메톡시 실란, 3-유레이드 프로필 트리 메톡시 실란, 3-4,5 디하이드로 이미다졸 프로필 트리 에톡시 실란, 헥사 메틸 디실라잔, N,O-(비스 트리메틸 실릴)아미드, 및 N,N-비스(트리메틸 실릴)유레아 등이 있다. 이 중, γ -아미노 프로필 트리 에톡시 실란, N- β (아미노 에틸)- γ -아미노 프로필 트리 메톡시 실란, γ -글리시독시 프로필 트리 메톡시 실란, 또는 β -(3,4-에폴시 시클로 헥실)에틸 트리메톡시 실란이 바람직하다.
- [0043] 티탄계 커플링제의 구체적인 예로는, 아이소프로필 트리아이소스테아로일 티타네이트, 아이소프로필 트리도데실 벤젠 술폰틸타네이트, 아이소프로필 트리스(디옥틸 파이로포스페이트) 티타네이트, 테트라 아이소프로필 비스(디옥틸 파이로
- [0044] 포스페이트) 티타네이트, 테트라옥틸 비스(디 트리데실 포스파이트) 티타네이트, 테트라(1,1-디 알릴 옥시메틸 1-부틸) 비스(디 트리데실 포스파이트) 티타네이트, 비스(디옥틸 파이로포스페이트) 옥시 아세테이트 티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트) 에틸렌 티타네이트, 아이소프로필 트리옥타노일 티타네이트, 아이소프로필 디 메타크릴 아이소스테아릴 티타네이트, 아이소프로필 아이소스테아로일 디아크릴 티타네이트, 아이소프로필 트리(디옥틸 인산염) 티타네이트, 아이소프로필 트리 큐밀페닐 티타네이트, 아이소프로필 트리(N-아미드 에틸, 아미노 에틸)티타네이트, 디큐밀페닐 옥시아세테이트 티타네이트, 및 디아이소스테아로일 에틸렌 티타네이트 등이 있다. 이 중, 아이소프로필 트리(N-아미드 에틸, 아미노 에틸)티타네이트가 적합하다.
- [0045] 이와 같은 커플링제를 상기 무기 충전제의 표면에 처리하는 방법에는 사이징처리, 스프레이, 혼합건조법 등과 같은 통상의 방법으로 가능하고, 특별한 제한은 없다.
- [0046] 금속분말은 스테인리스, 니켈, 알루미늄 및 티타늄으로 이루어진 그룹에서
- [0047] 선택된 하나 이상으로 이루어지는데, 상기 합성수지 성분에 함유되면 충전제로 작용하여 기계적 물성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0048] 상기 금속분말의 함량이 0.5 중량부 미만이면, 필라멘트 조성물의 내충격성 향상효과가 미미하며, 상기 금속분말의 함량이 10 중량부를 초과하게 되면 상대적으로 합성수지의 양이 줄어들기 때문에 필라멘트 조성물의 물성이 저하되며, 제조비용을 증가시키게 된다.
- [0049] 그리고, 상기 금속분말은 가스 분무법이나 전기선 폭발법을 통해 0.1 내지 20 μ m의 입자크기를 갖는 구형으로 제조되는데, 상기의 입자크기를 나타내는 금속분말은 상기 합성수지에 고르게 혼합되어 균일한 물성을 나타내는 필라멘트 조성물을 제공하는 역할을 한다.
- [0050] 첨가제는 가소제, 난연제, 정전기방지제 및 결정핵제로 이루어지되, 상기 가소제는 주가소제 30 내지 100중량부 및 이소노닐 2-에틸헥사노에이트(Isononyl 2-ethylhexanoate), 이소데실 2-에틸헥사노에이트(Isodecyl 2-ethylhexanoate), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 부가소제 5 내지 60중량부로 이루어질 수 있다.
- [0051] 여기서, 주가소제란, 고분자 합성수지에 유동성을 주어 성형하기 쉽도록 하거나 성형품에 유연성을 주기 위해 첨가하는 물질, 즉 고분자에 잘 섞이며 용매와 같은 작용을 하는 물질이다.

- [0052] 상기 주가소제로는 디에틸헥실 프탈레이트(DEHP, di-ethyhexyl phthalate), 디부틸 프탈레이트(DBP, di-butyl phthalate), 디이소데실 프탈레이트(DIDP, di-isodecyl phthalate), 부틸벤질 프탈레이트(BBP, Butyl Benzyl phthalate), 디이소노닐 프탈레이트(DINP, di-isononyl phthalate), 및 디-n-옥틸 프탈레이트(DNOP, di-n-octyl phthalate)로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 혹은 2종 이상이 사용될 수 있다.
- [0053] 상기 주가소제의 함량은 폴리염화비닐수지 100 중량부에 대하여 30 내지 100 중량부인 것이 바람직하다. 상기 함량이 30 중량부 보다 작은 경우 졸(sol)을 만드는데 점도가 너무 높아서 작업성이 떨어지는 문제가 있고, 100 중량부 보다 큰 경우 작업성에는 문제가 없으나 제품에서 가소제가 이행 및 브리딩될 가능성이 크다. 본 발명의 부가소제란 상기 주가소제와 함께 사용되어 필라멘트 조성물의 점도를 저하시키고 점도 안정성을 높이고 인장강도, 신율, 가열감량 등의 물성을 향상시키는 역할을 하는 첨가제를 말한다.
- [0054] 이러한 부가소제로는 이소노닐 2-에틸헥사노에이트(Isononyl 2-ethylhexanoate), 이소데실 2-에틸헥사노에이트(Isodecyl 2-ethylhexanoate), 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 부가소제의 함량은 폴리염화비닐 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 60 중량부인 것이 바람직하다. 상기 함량이 5 중량부 보다 작은 경우 점도 저하 효과를 원하는 만큼 충분히 발휘하는데 원활하지 못하고, 60 중량부 보다 큰 경우 첨가한 가소제가 수지로 완전히 흡수되지 못할 뿐만 아니라, 가공시 매우 낮은 점도로 인해 제품의 제조시 플라스틱질이 흘러내리는 문제점이 발생하고, 설령 가공이 되었다 하더라도 건조 과정에서 가소제가 대부분 증발하여 제품으로의 적용이 어렵다.
- [0056] 이하에서는, 본 발명에 따른 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트 조성물의 실시예를 들어 설명하기로 한다.

실시예 1

- [0057] 유기용매에 의해 용융된 폐 폴리스티렌 수지 발포체의 용융물 87중량부, 그라파이트를 포함하는 무기충진제 5 중량부, 금속분말 5 중량부 및 첨가제 2 중량부를 혼합하여 필라멘트를 제조하였다.
- [0058] 여기서, 필라멘트 제조온도는 95℃로 하고, 필라멘트 압출직경은 1.5mm로 하며, 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 용융시키기 위한 유기용매는 아세톤 또는 톨루엔 중 아세톤을 사용하였다.

실시예 2

- [0059] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 무기충진제의 함량을 7 중량부로 증량하고, 필라멘트 제조온도를 110℃로 하여 필라멘트를 제조하였다.

실시예 3

- [0060] 상기 실시예 2와 동일하게 진행하되, 무기충진제의 함량을 11 중량부로 증량하여, 필라멘트를 제조하였다.

[비교예 1]

- [0062] 폐 폴리스티렌 수지 발포체, 무기충진제, 금속분말, 첨가제를 대신하여 고밀도 폴리스티렌을 적용하고, 필라멘트 제조온도는 110℃로 하며, 필라멘트 압출직경은 1.5~2mm로 하여 필라멘트를 제조하였다.

표 1

항목	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
주재료	폐 폴리스티렌 수지 발포체	폐 폴리스티렌 수지 발포체	폐 폴리스티렌 수지 발포체	고밀도 폴리스티렌

유기용매	아세톤	아세톤	아세톤	-
무기충진제 (중량부)	5	7	11	-
필라멘트 제조온도(℃)	95	110	110	110
필라멘트 직경(mm)	1.5	1.5	1.5	1.5
최대 압축강도 (MPa)	17	29	29	29

- [0064] 위의 [표 1]에서 볼 수 있듯이, 실시예 1과 2는 무기충진제의 함량을 설정 범위 내에서 적거나 또는 많이 함유하고 있을 때, 무기충진제의 함유량이 많으면 최대 압축강도가 매우 증가된 것을 알 수 있다. 즉, 설정범위 이내에서는 무기충진제의 함유량과 압축강도는 비례함을 알 수 있다.
- [0065] 반면, 실시예 3에서와 무기충진제의 함유량을 설정범위 이상으로 증량시키더라도 실시예 2와 비교하였을 때 최대 압축강도에는 변화가 없다는 것을 알 수 있다.
- [0066] 비교예 1은 폐 폴리스티렌 수지 발포체 대신 고가의 고밀도 폴리스티렌을 사용하였을 경우, 최대 압축강도가 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 사용한 실시예 2와 동일함을 알 수 있다. 이를 볼 때, 폐 폴리스티렌 수지 발포체 및 무기충진제를 적절하게 조합하면 고가의 고밀도 폴리스티렌을 사용하였을 때와 동일한 압축강도를 얻을 수 있는 필라멘트를 제조할 수 있게 된다.
- [0067] 한편, 앞서 기재된 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 활용한 3D 프린터용 필라멘트의 제조방법이다(도 1을 참조한다).
- [0068] 1 단계로, 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 수거한다(S10).
- [0069] 상기 1 단계는 사용후 폐기된 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 선별 수거하는 공정으로서, 세척과 건조 등의 공정이 선택적으로 추가될 수 있다.
- [0070] 2 단계로, 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 파쇄한다(S20).
- [0071] 상기 2 단계는 선별 수거된 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 클리어링 건조된 파쇄기를 이용하여 적정 크기로 파쇄하는 공정으로서, 파쇄보다 상대적으로 미세한 입자 형상 가공으로서 분쇄공정으로 치환되거나 선택되거나 파쇄 및 분쇄를 교번 교차적으로 실행할 수도 있다.
- [0072] 3 단계로, 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 용융시킨다(S30).
- [0073] 상기 3 단계는 파쇄된 입자상의 폐 폴리스티렌 수지 발포체를 유기용매에 의해 용융시키는 공정이다. 여기서 유기용매는 에컨대, 아세톤, 톨루엔 등이 적용될 수 있다.
- [0074] 4 단계로, 용융된 폐 폴리스티렌과 혼합물을 혼합한다(S40).
- [0075] 상기 제4 단계는 용융된 폐 폴리스티렌 용융물과 그래파이트를 포함하는 무기충진제, 금속분말 및 첨가제를 교반기에 넣고 교반시켜 혼합하는 공정이다.
- [0076] 5 단계로, 혼합물을 압출기에 투입하고 압출한다(S50).
- [0077] 상기 5 단계는 혼합물을 압출기에 투입하고 100 내지 130℃의 압출온도에 의해 1.5 내지 3mm의 직경을 가지도록 연속적으로 압출하는 공정이다.

- [0078] 6 단계로, 압출되는 혼합물을 소정크기로 절단한다(S60).
- [0079] 상기 6 단계는 압출기로부터 압출되어져 나오는 혼합물을 커터에 의해 소정크기로 절단하여 응고시킨 후, 최대 압축강도가 25 내지 30MPa인 필라멘트를 선별하여, 필라멘트로 활용하게 된다.
- [0080] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상을 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.
- [0081] 또한, 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 범주에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 명확해질 것이다.

도면

도면1

