



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월06일
(11) 등록번호 10-2053481
(24) 등록일자 2019년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 67/00 (2017.01) B33Y 40/00 (2015.01)
C07C 225/06 (2006.01) C07D 251/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29C 64/386 (2017.08)
B29C 64/40 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2015-0153963
(22) 출원일자 2015년11월03일
심사청구일자 2018년02월02일
(65) 공개번호 10-2017-0052046
(43) 공개일자 2017년05월12일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080096171 A*
WO2015111366 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김미경
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김준형
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김애라

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 이상호

(54) 발명의 명칭 3차원 조형물의 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 3차원 조형물의 형성 방법에 대한 것으로, 본 발명에 따르면 잉크젯 방식에 의해 3차원 조형물 제조 시 구조체의 손상 없이 지지체를 제거할 수 있어 간편하고 경제적으로 3차원 조형물을 제조할 수 있는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

B33Y 40/00 (2013.01)

B33Y 50/02 (2013.01)

C07C 225/06 (2013.01)

C07D 251/30 (2013.01)

(72) 발명자

박성은

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

백승아

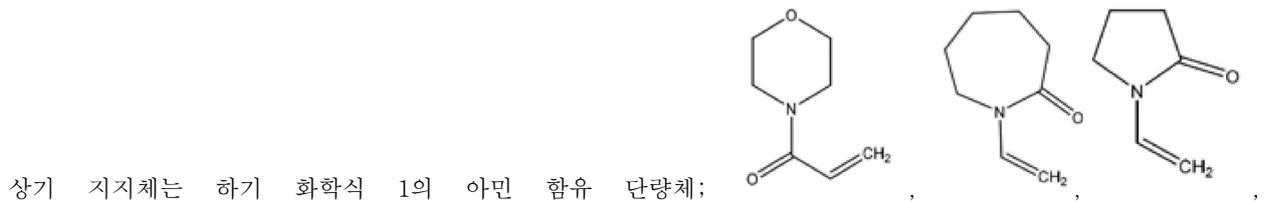
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

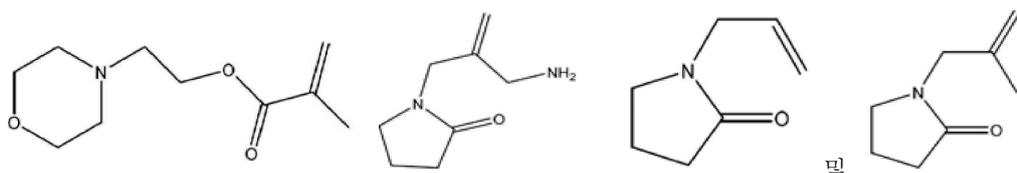
명세서

청구범위

청구항 1

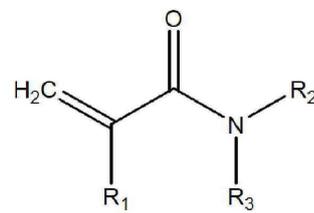
- a) 복수의 레이어를 적층하여 구조체 및 지지체를 포함하는 3차원 조형물을 형성하는 단계; 및
- b) 상기 지지체를 물, 또는 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액으로 용해시켜 지지체를 제거하는 단계를 포함하는, 3차원 조형물의 형성 방법으로서,



상기 지지체는 하기 화학식 1의 아민 함유 단량체;  에서 선택되는 비닐기를 포함하는 단량체; 하기 화학식 8a의 수용성 중합체; 및 광개시제를 포함하는 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물의 경화 단계를 통해 제조되고,

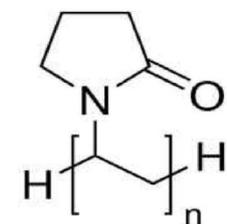
상기 극성 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 3차원 조형물의 형성 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소 또는 C1~C10의 알킬기이고,

[화학식 8a]



상기 화학식 8a에서, n은 50 내지 25,000임.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

- c) 지지체가 제거된 3차원 조형물의 건조 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은 아크릴레이트기를 포함하는 단량체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

청구항 1 또는 청구항 7에 있어서,

상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은 비닐 에테르 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

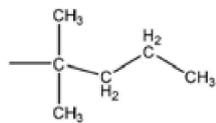
청구항 11

삭제

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸 또는



인 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

청구항 7에 있어서,

상기 아크릴레이트기를 포함하는 단량체는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 (2-hydroxyethyl(meth)acrylate), 2-히드록시메틸(메타)아크릴레이트 (2-hydroxymethyl(meth)acrylate), 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트 (2-hydroxypropyl(meth)acrylate), 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 (4-hydroxybutyl(meth)acrylate), 에틸-2-히드록시아크릴레이트 (Ethyl-2-hydroxyacrylate), 2-(아크릴로일옥시)에틸 히드로겐 숙시네이트(2-(Acryloyloxy)ethyl hydrogen succinate) 및 메타크릴산 (Methacrylic acid)으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

청구항 10에 있어서,

상기 비닐 에테르 화합물은 4-하이드록시부틸 비닐 에테르(HBVE), 에틸 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, 시클로헥실 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 도데실 비닐 에테르, 다이에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 1,4-시클로헥산디메탄올 디비닐 에테르(diethyleneglycol divinyl ether), 트리에틸렌글리콜 디비닐 에테르 및 1,4-부탄디올 디비닐 에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 23

삭제

청구항 24

청구항 1에 있어서,

상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 25

청구항 24에 있어서,

상기 첨가제는 계면활성제, 가소제, 중합방지제, 소포제, 희석제, 열안정제 및 점도 조절제로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 26

청구항 1에 있어서,

상기 아민 함유 단량체는 조성물 전체 중량을 기준으로 10 내지 99.9 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 3차

원 조형물의 형성 방법.

청구항 27

청구항 1에 있어서,

상기 비닐기를 포함하는 단량체는 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 80 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 28

청구항 1에 있어서,

상기 수용성 중합체는 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 29

청구항 10에 있어서,

상기 비닐 에테르 화합물은 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 30

청구항 1에 있어서,

상기 광개시제는 조성물 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 31

청구항 1에 있어서,

상기 아민 함유 단량체는 (메타)아크릴아미드계 단량체인 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 32

청구항 1에 있어서,

상기 지지체는 디메틸아크릴아미드, 1-비닐-2-피롤리돈(VP), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 비스 아실 포스핀계 광개시제(Irgacure 819)를 포함하는 지지체 잉크 조성물의 경화 단계를 통해 제조되는 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 33

청구항 1에 있어서,

상기 b)단계 수행 시 상기 물, 또는 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액의 온도는 20 ℃ 내지 90 ℃인 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 34

청구항 1에 있어서,

상기 b)단계 수행 시 상기 물, 또는 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액의 온도는 40 ℃ 내지 60 ℃인 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 35

청구항 1에 있어서,

상기 b)단계 수행 시 상기 물, 또는 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액을 교반(stirring) 또는 소니케이션(sonication)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 36

청구항 2에 있어서,

상기 c)단계의 건조 단계는 자연 건조 또는 건조 수단에 의한 건조인 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

청구항 37

청구항 2에 있어서,

상기 c)단계의 건조 단계는 자연 건조인 것을 특징으로 하는, 3차원 조형물의 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3차원 조형물의 형성 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 제품 생산에 있어 무한경쟁시장의 다양한 요구에 빠르게 부응하기 위해 3차원 프린팅 기술이 급속히 확산되고 있다. 이는 기업들이 3차원 프린팅 기술을 채택함으로써 제품의 개발 공정 중 가능한 한 빠른 시기에 기술적인 문제를 해결하여 비용 절감과 함께 개념 설계로부터 완제품 생산에 이르는 과정을 최소화할 수 있기 때문이다. 잉크젯 기술에 의해 3차원 조형물을 형성하는 기술은 매우 얇은 레이어로 제품의 형상을 정밀하게 구현할 수 있어 각 산업분야에서 요구하는 기술과 용도에 따라 매우 쉽게 적용할 수 있는 장점이 있다.

[0003] 상기 잉크젯 기술에 의해 3차원 조형물을 형성하는 경우 주 재료인 구조체 잉크 외에 지지체 잉크를 함께 사용해야 하는데, 지지체 잉크는 공중에 떠있는 형태의 구조물을 만들 때 아래쪽 부분에 임시로 형성하여 지지 역할을 하다가 추후에는 깨끗하게 제거될 수 있어야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 제2013-0079539호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 종래에는 3차원 조형물을 만든 후 지지체 부분을 손으로 제거하고, 남은 부분을 손이나 워터 젯(water jet)으로 일일이 제거해야 하므로 매우 번거로워 생산성이 저하되고 경제적이지 못한 문제점이 있었다. 이에 지지체를 수작업으로 제거하지 않고, 쉽게 제거할 수 있는 방법이 필요한 실정이다.

[0006] 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서,

[0007] 잉크젯 방식으로 3차원 조형물 제조 시 구조체의 손상 없이 지지체를 제거할 수 있어 간편하고 경제적으로 3차원 조형물을 제조할 수 있는 3차원 조형물의 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[0009] a) 복수의 레이어를 적층하여 구조체 및 지지체를 포함하는 3차원 조형물을 형성하는 단계; 및

[0010] b) 상기 지지체를 물, 또는 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액으로 용해시켜 지지체를 제거하는 단계를 포함하

는, 3차원 조형물의 형성 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면 잉크젯 방식에 의해 3차원 조형물 제조 시 구조체의 손상 없이 지지체를 제거할 수 있어 간편하고 경제적으로 3차원 조형물을 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 3차원 조형물의 형성 방법에 대한 것으로, 이하에서 상기 형성 방법을 각 단계별로 상세하게 설명한다.

[0014] 먼저, a) 복수의 레이어를 적층하여 구조체 및 지지체를 포함하는 3차원 조형물을 형성하는 단계를 수행한다.

[0015] 상기 a) 단계는 3차원 조형물을 형성하는 구조체 잉크와 지지체 잉크를 잉크젯 프린팅(inkjet printing)하여 구조체 및 지지체를 포함하는 3차원 조형물을 형성하는 단계로, 3차원 조형물 형성 시 광량을 조절할 수 있는데 예를 들면 아래층을 형성할 때는 광량을 줄여서 경화 반응 속도를 느리게 해서 경화 수축을 줄일 수 있고, 위층으로 올라갈수록 광량을 세게 해서 경화를 시킬 수 있다.

[0016] 상기 a) 단계는 광경화성 수지를 매우 얇은 층으로 분사하여 얇은 벽과 오버행 그리고 동작 파트를 포함한 3차원 조형물을 정밀하게 프린팅하는 단계이다. 각 층은 구조체 잉크 조성물과 지지체 잉크 조성물이 함께 분사되며, 지지체 잉크 조성물은 오버행, 캐비티, 홀 등의 형상을 가능하게 해 준다. 프린팅 헤드는 X축과 Y축으로 이동하며 조형판 위에 잉크 조성물을 분사한다. 한 층의 잉크 조성물이 분사되면 헤드 좌우에 있는 자외선 램프로 인해 즉시 구조체 잉크 조성물과 지지체 잉크 조성물은 경화된다. 다음 층의 분사를 위해 조형판이 밀로 내려가고 같은 작업이 반복되어 최종 3차원 조형물을 형성하게 된다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0019] 상기 구조체는 아크릴계 광경화성 수지, 경화제, 중합 방지제 및 감광제를 포함하는 구조체 잉크 조성물의 경화 단계를 통해 제조될 수 있으며,

[0020] 바람직하게는 상기 아크릴계 광경화성 수지는 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(DPHA, dipentaerythritol hexaacrylate), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA, Tripropylene Glycol Diacrylate), 트리메틸프로판 트리아크릴레이트(TMPTA, Trimethylolpropane triacrylate), 이소보닐 아크릴레이트(Isobornyl Acrylate), 벤질 아크릴레이트(Benzyl Acrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol Diacrylate), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Tri ethylene glycol Diacrylate), 비스페놀 A (EO)4 디아크릴레이트(Bisphenol A (EO)4 Diacrylate), 글리세린 (PO)3 트리아크릴레이트(Glycerine (PO)3 Triacrylate) 및 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트(Pentaerythritol Tetraacrylate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0023] 상기 경화제는 경화 방식에 따라서 다양한 것을 사용할 수 있으며, 당업계에서 사용하는 것이라면 특별한 제한은 없다. 상기 경화제의 구체적인 예로서, 광개시제를 사용할 수 있다. 상기 광개시제로는 사용하는 광원에 맞추어 당업계에서 사용하는 것이라면 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 Irgacure 819 (Bis acryl phosphine계), Darocur TPO (Mono acryl phosphine 계), Irgacure 369 (α-aminoketone계), Irgacure 184 (α-hydroxyketone계), Irgacure 907 (α-aminoketone계), Irgacure 2022 (Bis acryl phosphine/α-hydroxyketone 계), Irgacure 2100 (Phosphine oxide 계), 또는 이와 유사한 구조의 광개시제 등과 같은 상용품을 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0026] 상기 중합 방지제는 니트로사민(Nitrosoamine)계 및 하이드로퀴논(Hydroquinone)계 중합 방지제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며,

[0027] 바람직하게는 모노메틸에테르 하이드로퀴논(MEHQ, Mono Methyl Ether Hydroquinone), N-니트로소페닐히드록사민(N-nitrosophenylhydroxyamine), 2,5-비스(1,1,3,3-테트라메틸부틸)하이드로퀴논(2,5-Bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl)hydroquinone), 2,5-비스(1,1-디메틸부틸)하이드로퀴논(2,5-Bis(1,1-dimethylbutyl)hydroquinone), 니트로벤젠(Nitrobenzene), 부틸화된 히드록실 톨루엔(butylated hydroxyl

toluene) 및 디페닐 피크릴 히드라질(diphenyl picryl hydrazyl (DPPH))로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고,

[0028] 더 바람직하게는 모노메틸에테르 하이드로퀴논(MEHQ, Mono Methyl Ether Hydroquinone)일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0030] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서,

[0031] 상기 감광제는 벤조페논(benzophenone) 및 이소프로필티오잔톤(Darocur ITX, Isopropylthioxanthone)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이소프로필티오잔톤(Darocur ITX, Isopropylthioxanthone)인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0034] 더 바람직하게는 상기 구조체는 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(DPHA, dipentaerythritol hexaacrylate), 트리메틸프로판 트리아크릴레이트(TMPTA, Trimethylolpropane triacrylate), 비스 아실 포스핀계 경화제(Irgacure 819), 이소프로필티오잔톤(ITX, Isopropylthioxanthone) 및 모노메틸에테르 하이드로퀴논(MEHQ)을 포함하는 구조체 잉크 조성물의 경화 단계를 통해 제조될 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

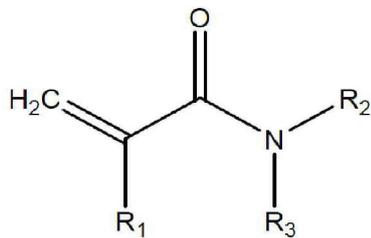
[0036] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서,

[0037] 상기 지지체는 아민 함유 단량체 및 경화제를 포함하는 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물의 경화 단계를 통해 제조될 수 있다.

[0038] 상기 아민 함유 단량체는 당업계에서 사용하는 것이라면 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 하기 화학식 1 내지 6 중 어느 하나 이상인 것을 사용할 수 있다.

[0039] 먼저, 본 발명의 아민 함유 단량체로서, 하기 화학식 1의 화합물을 사용할 수 있다.

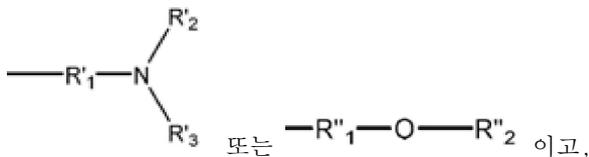
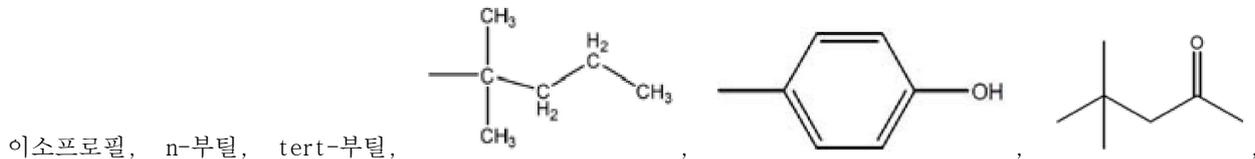
[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] 상기 화학식 1에서, R1은 수소 또는 메틸기이고, R2 및 R3는 각각 독립적으로 수소, C1-C10의 알킬기, 비닐기, 알콕시기, 시클로헥실기, 페닐기, 벤질기, 알킬아민기, 알킬에스터기 또는 알킬에테르기일 수 있다,

[0043] 또한, 바람직하게는 상기 화학식 1에서 상기 R2 및 R3는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필,



[0044] 상기 R'1은 CH2, CH2CH2, CH2CH2CH2, CH(CH2)CH2, CH2CH2CH2CH2, CH2C(CH3)2 또는 C(CH3)2CH2CH2이고,

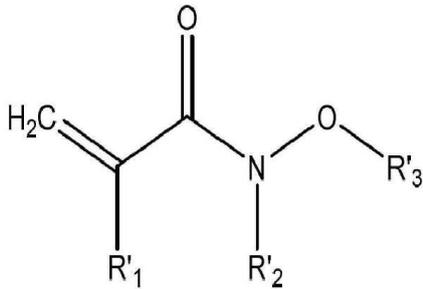
[0045] R'2 및 R'3는 각각 독립적으로 수소, CH3, CH2CH3, CH2CH2CH3, CH2CH(CH3)2, CH2C(CH3)3, CH(CH3)2, CH2CH2CH2CH3, C(CH3)2CH2CH3 또는 -CH=CH2이고,

[0046] R'₁ 은 CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH(CH₂)CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂C(CH₃)₂ 또는 C(CH₃)₂CH₂CH₂이고,

[0047] R'₂는 수소, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, CH₂CH(CH₃)₂, CH₂C(CH₃)₃, CH(CH₃)₂, CH₂CH₂CH₂CH₃, C(CH₃)₂CH₂CH₃ 또는 -CH=CH₂ 일 수 있다.

[0048] 또한, 바람직하게는 상기 화학식 1은 하기 화학식 1a일 수 있다.

[0049] [화학식 1a]



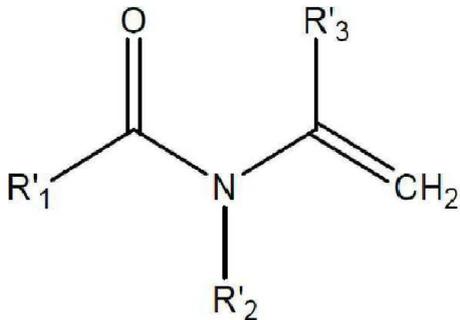
[0050]

[0051] 상기 화학식 1a에서,

[0052] 상기 R'₁은 수소 또는 메틸기이고, R'₂ 및 R'₃는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸 또는 -CH=CH₂ 일 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명의 아민 함유 단량체로서, 하기 화학식 2의 화합물을 사용할 수 있다.

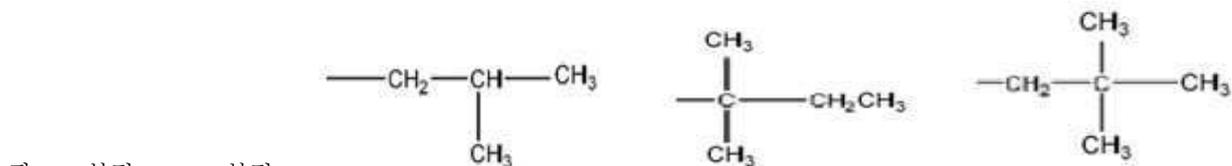
[0054] [화학식 2]



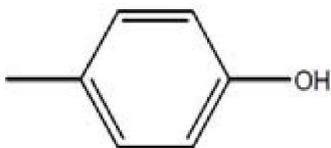
[0055]

[0056] 상기 화학식 2에서, R'₁ 및 R'₂는 각각 독립적으로 수소, C1~C10의 알킬기, 비닐기, 알콕시기, 시클로헥실기, 페닐기, 벤질기, 알킬아민기, 알킬에스터기 또는 알킬에테르기이고, R'₃는 수소 또는 메틸기일 수 있다.

[0057] 또한 바람직하게는 상기 화학식 2에서 상기 R'₁ 및 R'₂는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로



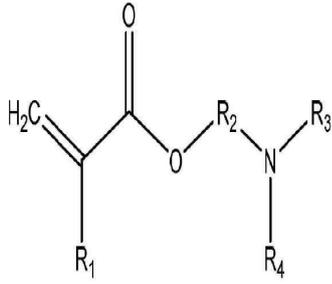
필, n-부틸, tert-부틸,



또는 일 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명의 아민 함유 단량체로서, 하기 화학식 3의 화합물을 사용할 수 있다.

[0060] [화학식 3]

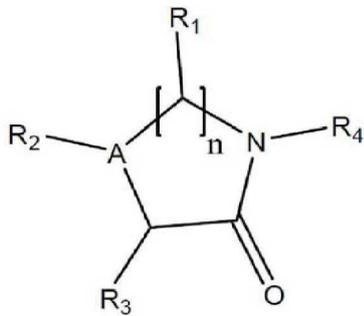


[0061]

[0062] 상기 화학식 3에서, R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₂는 CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH(CH₂)CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂C(CH₃)₂ 또는 C(CH₃)₂CH₂CH₂이고, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, -CH=CH₂ 또는 -CH₂-CH=CH₂ 일 수 있다.

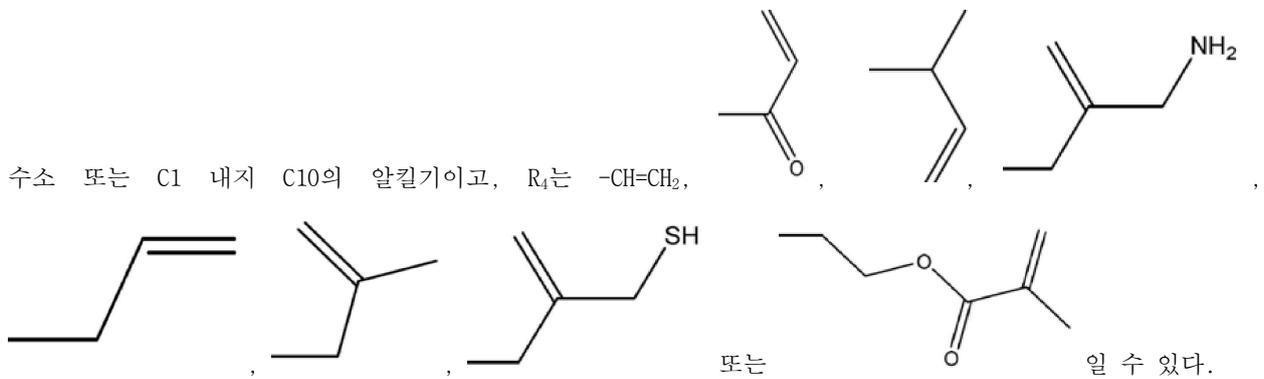
[0064] 또한, 본 발명의 아민 함유 단량체로서, 하기 화학식 4의 화합물을 사용할 수 있다.

[0065] [화학식 4]



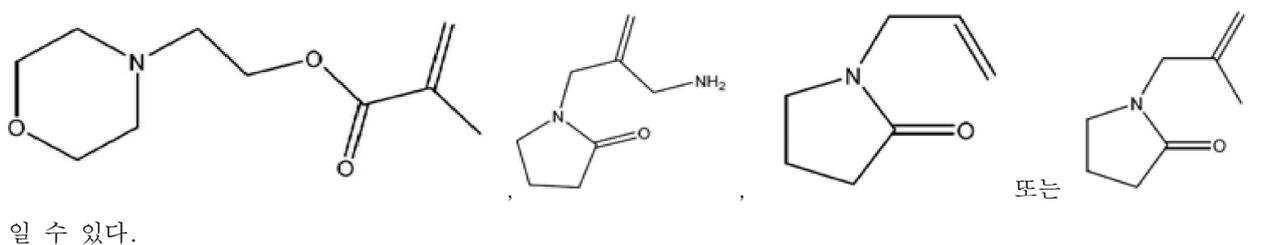
[0066]

[0067] 상기 화학식 4에 있어서, n은 1 내지 4의 정수이고, A는 C, O, N 또는 S이고, R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로



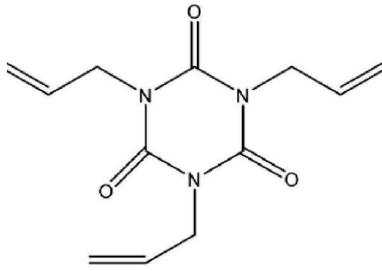
[0068]

또한, 바람직하게는 상기 화학식 4는



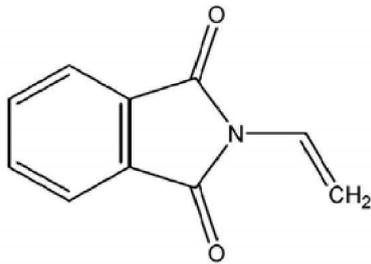
[0070] 또한, 본 발명의 아민 함유 단량체로서, 하기 화학식 5, 화학식 6 또는 화학식 7의 화합물을 사용할 수 있다.

[0071] [화학식 5]



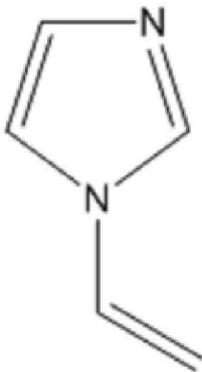
[0072]

[0073] [화학식 6]



[0074]

[0075] [화학식 7]



[0076]

[0077] 상기 아민 함유 단량체는 본 발명의 잉크 조성물 전체 중량을 기준으로 10 내지 99.9 중량%로 포함될 수 있다. 상기 아민 함유 단량체의 포함량이 10 중량% 미만이면 지지체를 제거할 때 물에 대한 용해 특성이 충분하지 못한 문제가 있고, 99.9 중량%를 초과하면 경화 특성이 안 좋아지는 문제가 있다.

[0079] 상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은, 경화제를 포함한다. 상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은, 경화제를 포함함으로써, 다양한 경화 방식을 통한 경화 공정에 이용할 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0082] 상기 경화제는 경화 방식에 따라서 다양한 것을 사용할 수 있으며, 당업계에서 사용하는 것이라면 특별한 제한은 없다. 상기 경화제의 구체적인 예로서, 광개시제를 사용할 수 있다. 상기 광개시제로는 사용하는 광원에 맞추어 당업계에서 사용하는 것이라면 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 Irgacure 819 (Bis acryl phosphine계), Darocur TPO (Mono acryl phosphine 계), Irgacure 369 (α -aminoketone계), Irgacure 184 (α -hydroxyketone계), Irgacure 907 (α -aminoketone계), Irgacure 2022 (Bis acryl phosphine/ α -hydroxyketone 계), Irgacure 2100 (Phosphine oxide 계), Darocur ITX (isopropyl thioxanthone) 또는 이와 유사한 구조의 광개시제 등과 같은 상용품을 사용할 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0085] 상기 경화제는 본 발명의 잉크 조성물 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 경화제의 포함량이 0.01 중량% 미만이면 경화가 일어나지 않을 수 있다는 문제가 있고, 20 중량%를 초과하면 경화강도가 너무 상승하여 헤드(head)가 막힐 수 있다는 문제가 있다.

[0086]

[0087] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서,

[0088] 상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은, 비닐기 및 아크릴레이트기 중 어느 하나 이상을 포함하는 단량체를 더 포함할 수 있다. 상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은, 비닐기 및 아크릴레이트기 중 어느 하나 이상을 포함하는 단량체를 포함함으로써, 경화 감도를 조절하고, 경화물의 강도 (물렁물렁하거나 단단한 정도)와 같은 특성을 조절할 수 있다는 특성을 가질 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0091] 상기 비닐기 및 아크릴레이트기 중 어느 하나 이상을 포함하는 단량체는 당업계에서 사용하는 것이라면 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 비닐 아세테이트 (Vinyl acetate), 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 (2-hydroxyethyl(meth)acrylate), 2-히드록시메틸(메타)아크릴레이트 (2-hydroxymethyl(meth)acrylate), 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트 (2-hydroxypropyl(meth)acrylate), 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 (4-hydroxybutyl(meth)acrylate), 에틸-2-히드록시아크릴레이트 (Ethyl-2-hydroxyacrylate), 2-(아크릴로일옥시)에틸 히드로젠 숙시네이트(2-(Acryloyloxy)ethyl hydrogen succinate) 및 메 메타크릴산 (Methacrylic acid)으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0093] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서,

[0094] 상기 비닐기 및 아크릴레이트기 중 어느 하나 이상을 포함하는 단량체는 본 발명의 잉크 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 80 중량%로 포함될 수 있다. 상기 비닐기 및 아크릴레이트기 중 어느 하나 이상을 포함하는 단량체의 포함량이 0.1 중량% 미만이면 단량체 첨가에 따른 충분한 효과를 얻기 힘들다는 문제가 있고, 80 중량%를 초과하면 경화물이 물에 녹지 않는다는 문제가 있다.

[0095]

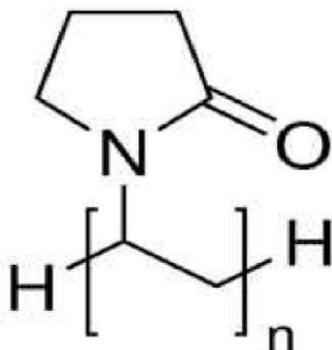
[0096] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0097] 상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은, 수용성 중합체를 더 포함할 수 있다. 상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은, 상기 수용성 중합체를 포함함으로써, 잉크의 점도를 조절하고, 경화물이 물에 더 쉽게 녹을 수 있도록 하는 특성을 가질 수 있다.

[0099] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서,

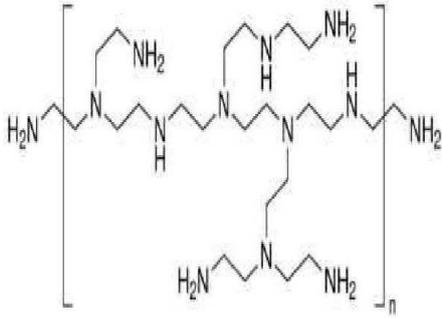
[0100] 상기 수용성 중합체는 당업계에서 사용하는 것이라면 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 하기 화학식 8a 내지 화학식 8e로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0101] [화학식 8a]



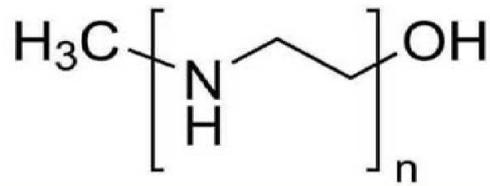
[0102]

[0103] [화학식 8b]



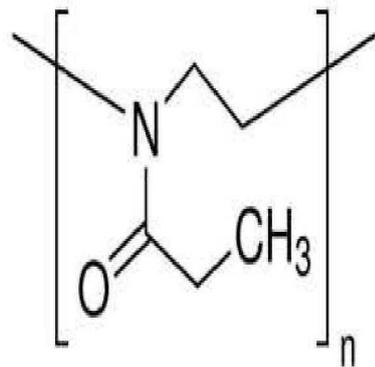
[0104]

[0105] [화학식 8c]



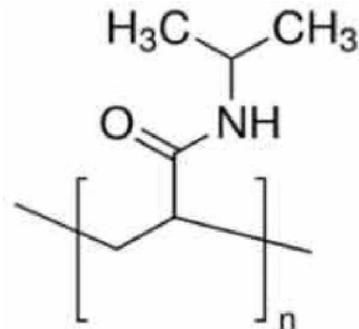
[0106]

[0107] [화학식 8d]



[0108]

[0109] [화학식 8e]



[0110]

[0111] 상기 화학식 8a 내지 화학식 8e 에 있어서, n은 50 내지 25,000일 수 있다.

[0113] 본 발명의 일 실시예에 있어서,

[0114] 상기 수용성 중합체는 상기 잉크 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 상기 수용성 중합체의 포함량이 0.1 중량% 미만이면 첨가에 따른 용해도 상승의 효과가 미미하고, 30 중량%를 초과하면 잉크의 점도가 높아져 jetting이 불가능하다는 문제가 있다.

[0115]

- [0116] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서,
- [0117] 상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은, 비닐 에테르 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은, 비닐 에테르 화합물을 포함함으로써, 조성물이 경화되었을 때 수축이 되는 것을 방지할 수 있다.
- [0119] 본 발명의 일 실시예에 있어서,
- [0120] 상기 비닐 에테르 화합물은 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 4-하이드록시부틸 비닐 에테르(HBVE), 에틸 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, 시클로헥실 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 도데실 비닐 에테르, 다이에틸렌 글리콜 디비닐 에테르(diethyleneglycol divinyl ether), 1,4-시클로헥산디메탄올 디비닐 에테르, 트리에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 1,4-부탄디올 디비닐 에테르 등을 사용할 수 있다.
- [0122] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서,
- [0123] 상기 비닐 에테르 화합물은 본 발명의 잉크 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 비닐 에테르 화합물의 포함량이 0.1 중량% 미만이면 경화시 수축 현상에 대한 개선이 미약한 문제가 있고, 50 중량%를 초과하면 경화 시 막의 경도 및 강도가 약해지고, 경화감도가 감소한다는 문제가 있다.
- [0124]
- [0125] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 있어서,
- [0126] 상기 3차원 프린팅 지지체용 잉크 조성물은, 상기 조성 외에 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 포함되는 첨가제로는 계면활성제, 가소제, 중합방지제, 소포제, 희석제, 열안정제, 점도 조절제 등이 있다.
- [0127] 상기 첨가제들은 경제적인 측면에서 상기 작용이 일어날 수 있는 최소한의 양을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 잉크 조성물 전체에 대하여 0.1~5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0129] 본 발명의 일 실시예에 있어서,
- [0130] 바람직하게는, 상기 지지체는 (메타)아크릴아미드계 단량체, 비닐계 단량체, 수용성 중합체 및 경화제를 포함하는 지지체 잉크 조성물의 경화 단계를 통해 제조될 수 있으며,
- [0131] 더 바람직하게는 디메틸아크릴아미드, 1-비닐-2-피롤리돈(VP), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 Bis acryl phosphine 계 경화제(Irgacure 819)를 포함하는 지지체 잉크 조성물의 경화 단계를 통해 제조될 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0133] 다음으로 b) 상기 지지체를 물, 또는 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액으로 용해시켜 지지체를 제거하는 단계를 수행한다.
- [0134] 상기 b) 단계는 상기 a) 단계에서 생성한 구조체 및 지지체를 포함하는 3차원 조형물을 물 또는 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액으로 용해시켜 지지체를 제거하는 단계이다.
- [0136] 본 발명의 일 실시예에 있어서,
- [0137] 상기 b)단계 수행 시 상기 물 또는 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액의 온도는 20 °C 내지 90 °C인 것이 바람직하고, 40 °C 내지 60 °C인 것이 더 바람직하나 이에 한정되지 않는다.
- [0138] 상온에서도 상기 b)단계를 수행할 수 있지만, 보다 신속한 제거를 위하여 용액의 온도를 상기 범위 내에서 높이는 것이 바람직하다.
- [0140] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서,
- [0141] 상기 b)단계 수행 시 물 또는 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액을 교반(stirring) 또는 소니케이션(sonication)하는 단계를 더 수행하여 지지체의 제거 속도를 빠르게 할 수 있다.
- [0142]
- [0143] 본 발명의 일 실시예에 있어서,
- [0144] 상기 극성 유기 용매는 알코올계, 글리콜계, 글리콜 에테르계, 케톤계, 클로린계, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸 설폭사이드(DMSO) 및 아세트니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며,

- [0145] 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 클로로포름, 클로로벤젠, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸 설펍사이드(DMSO) 및 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않으며,
- [0146] 더 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.
- [0148] 상기 b)단계에서 극성 유기 용매 단독 사용으로도 지지체를 제거할 수 있으나, 극성 유기 용매 단독 사용 시 구조체 부분을 함께 녹이거나 스웰링(swelling)시키는 문제점이 있기 때문에 상기와 같이 물 또는 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액을 사용하는 것이 바람직하며,
- [0149] 물 및 극성 유기 용매의 혼합 용액의 경우 물 및 알코올계의 혼합 용액인 것이 바람직하다.
- [0151] 그 다음으로, c) 지지체가 제거된 3차원 조형물의 건조 단계를 더 포함할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0153] 본 발명의 일 실시예에 있어서,
- [0154] 상기 c)단계의 건조는 자연 건조 또는 건조 수단에 의한 건조일 수 있으며,
- [0155] 자연 건조인 것이 바람직하고,
- [0156] 상기 건조 수단은 열풍기, 오븐 및 히트 건(heat gun)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나 가능한 건조 수단이라면 그 종류에 한정이 없다.
- [0158] 이하 본 발명을 비한정적인 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.
- [0160] **실시예**
- [0161] 실시예 1
- [0162] a) 복수의 레이어를 적층하여 구조체 및 지지체를 포함하는 3차원 조형물을 형성하는 단계
- [0163] 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(DPHA, dipentaerythritol hexaacrylate) 8 g, 트리메틸프로판 트리아크릴레이트(TMPTA, Trimethylolpropane triacrylate) 68.5 g, Irgacure 819 3.5 g, 이소프로필티오잔톤(ITX, Isopropylthioxanthone) 1 g 및 모노메틸에테르 하이드로퀴논(MEHQ) 0.5 g을 혼합하여 구조체 잉크 조성물을 제조하였다.
- [0164] 또한 디메틸아크릴아미드 49.2 g, 1-비닐-2-피롤리돈(VP) 32.8 g, 폴리비닐피롤리돈(PVP) 14 g 및 Irgacure 819 4 g을 혼합하여 지지체 잉크 조성물을 제조하였다.
- [0165] 상기 구조체 잉크 조성물 및 지지체 잉크 조성물을 잉크젯 방식으로 3차원 프린팅(Spectra 사 제조, Apollo II, 헤드 : Dimatix 30 pL 128 노즐 헤드)하여 3차원 조형물을 형성하였으며, 경화는 395 nm LED를 사용하였다 (2000 mJ/cm²).
- [0166] b) 상기 지지체를 제거하는 단계
- [0167] 상기 a) 단계에서 형성된 3차원 조형물을 50 °C의 물에 녹여서 지지체를 제거하였다.
- [0168] c) 지지체가 제거된 3차원 조형물의 건조 단계
- [0169] 상기 지지체가 제거된 3차원 조형물을 상온에서 건조 공기(dry air)를 불어 10분 간 건조하였다.
- [0170] 실시예 2
- [0171] 상기 b)단계에서 물 대신 물과 에탄올을 50:50으로 혼합한 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0173] 비교예 1
- [0174] 상기 b)단계에서 물 대신 에탄올을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

- [0175] 비교예 2
- [0176] 상기 b)단계에서 물 대신 클로로벤젠을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0177] 비교예 3
- [0178] 상기 b)단계에서 물 대신 아세토니트릴을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0179] 비교예 4
- [0180] 상기 b)단계에서 물 대신 아세톤을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0181] 비교예 5
- [0182] 상기 b)단계에서 물 대신 에테르를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0183] 비교예 6
- [0184] 상기 b)단계에서 물 대신 톨루엔을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0186] 상기 실시예 1 및 2 내지 비교예 1 내지 6에서 지지체 제거 가능 여부 및 구조체 손상 여부를 확인하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	제거 용매	지지체 제거 가능 여부(O,X)	구조체 손상 여부 (O,X)	비고
실시예 1	물	O	X	
실시예 2	물+Ethanol(50:50)	O	X	
비교예 1	Ethanol	O	△	
비교예 2	Chlorobenzene	O	O	
비교예 3	Acetonitrile	O	O	
비교예 4	Acetone	O	△	
비교예 5	Ether	X	X	비극성 용매
비교예 6	Toluene	X	O	비극성 용매

- [0187]
- [0188] *지지체 제거 가능 여부 :
- [0189] 지지체를 포함하는 3차원 조형물을 해당 용매에 침지시켜 지지체 부분이 녹아 나가면 O, 녹지 않으면 X로 표시함.
- [0190] ** 구조체 손상 여부 : 구조체의 일부가 녹는 경우 O, 구조체 부분이 휘거나 색이 변하거나 하는 등의 손상이 있는 경우 △, 손상이 전혀 없는 경우 X로 표시함.
- [0191]
- [0192] 실시예 1 및 2와 같이 제거 용매로 물을 단독으로 사용하는 경우와 물 및 유기 용매의 혼합 용액을 사용하는 경우에는 구조체가 손상되지 않게 지지체를 제거할 수 있었다. 그러나 비교예 1 내지 4와 같이 극성 유기 용매 단독으로 지지체를 제거하는 경우에는, 구조체가 일부 녹거나 손상되는 결과를 나타내었다. 비교예 5 및 6과 같이 비극성 유기 용매를 사용하는 경우는 지지체가 녹지 않는 결과를 나타내었다.