



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월08일  
(11) 등록번호 10-2163003  
(24) 등록일자 2020년09월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B29C 64/112 (2017.01) B29C 64/40 (2017.01)  
C08K 3/36 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B29C 64/112 (2017.08)  
B29C 64/40 (2017.08)
- (21) 출원번호 10-2018-7014918
- (22) 출원일자(국제) 2016년08월26일  
심사청구일자 2018년05월25일
- (85) 번역문제출일자 2018년05월25일
- (65) 공개번호 10-2018-0077219
- (43) 공개일자 2018년07월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/070220
- (87) 국제공개번호 WO 2018/036640  
국제공개일자 2018년03월01일
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2015180537 A\*  
JP2016074178 A\*  
JP2016124159 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
와커 헤미 아게  
독일연방공화국 81737 문헨 한스-사이텔-플라츠 4
- (72) 발명자  
고트살크-가우덕 토르스텐  
독일 84561 메링 레텐탈 1베  
도르마이어 지크프리트  
독일 94166 슈투벤베르크 지겔슈타델 10
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 13 항

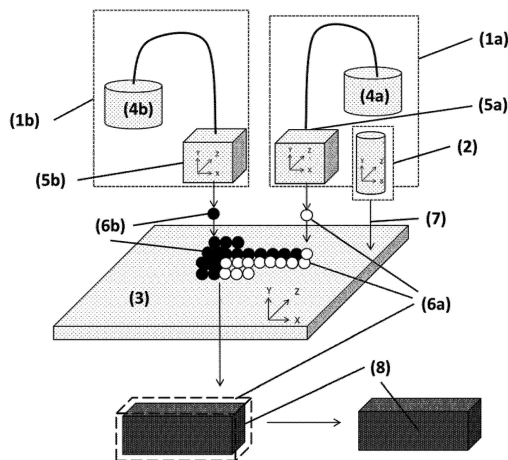
심사관 : 이상호

(54) 발명의 명칭 **성형체의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 액체 형태의 구조체-형성 재료의 부위-특이적 전달에 의해 성형체가 단계별로 조형되는 것을 특징으로 하는 3차원 성형체의 적층 조형 방법에 관한 것으로, 여기서 제2 재료는 구조체-형성 재료가 존재하지 않도록 의도된 영역에 지지 재료로서 추가적으로 전달되고 구조체-형성 재료가 응고되면 제거된다. 지지 재료는 냉각시 수축율이 낮고 냉각 상태에서 특히 안정하며 또한 낮은 표면 거칠기를 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B33Y 70/00* (2013.01)

*C08K 3/36* (2013.01)

*C08L 71/02* (2013.01)

*B29K 2071/02* (2019.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

구조체-형성 재료(sfm) = (6b)의 부위-특이적 전달을 통한 성형체(8)의 적층 조형(additive manufacturing) 방법으로서,

동시에 또는 시차를 두고 적어도 하나의 지지 재료(sm) = (6a)가 sfm(6b)이 없는 영역으로 전달되고, 성형체(8)의 조형이 완료되면 sm(6a)이 성형체(8)로부터 제거되며,

sm(6a)의 전달은, 적어도 하나의 sm(6a)용 전달 유닛(1a)을 갖는 장치에 의해 실시되고, 상기 유닛은 x-, y- 및 z-방향으로 적어도 ±100 μm의 정확도를 갖고 배치될 수 있어, sm(6a)의 부위-특이적 전달을 통해 x, y-조각 평면에서뿐만 아니라 z-방향으로도 sm(6a)으로 제조된 성형체(8)용 지지 구조체를 성공적으로 구축하며,

단, sm(6a)은

- 70°C에서 유사가소성 점탄성 조성물로서,

(A) (A1) 용점이 35°C 미만인 적어도 하나의 제1 폴리에테르 및

(A2) 용점이 35°C 이상인 적어도 하나의 제2 폴리에테르

를 포함하고, 상기 제2 폴리에테르(A2)의 비율이 폴리에테르 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상 내지 70 중량% 이하인 폴리에테르 조성물, 및

(B) 적어도 하나의 입상 레올로지 첨가제,

(C) 임의로 다른 추가 물질

을 포함하는 조성물이고,

- 직경이 25 mm이고 겹폭이 300 μm인 플레이트-온-플레이트 형상을 갖는 레오미터를 사용하여 70°C에서 100 s<sup>-1</sup>의 전단 속도로 측정된 전단 점도가 10 Pa 이상이며,

- 70°C에서 측정된 저장 탄성률(G')이 100 Pa 이상이고,

- 응고 온도가 20°C 이상 60°C 이하이며,

- 상기 용점은 DIN EN ISO 11357-3에 따라 DSC에 의해 측정되고,

- 상기 응고 온도는, 직경이 25 mm이고 겹폭이 300 μm인 플레이트-온-플레이트 구조를 갖는 레오미터에서 동적 전단 응력하에 온도 소인 실험(temperature sweep experiment)으로부터 취득되며, 여기서 샘플은 1.5 K/분의 냉각 속도로 70°C로부터 20°C까지 단계식으로 냉각되고, 10 Hz의 일정한 주파수에서 0.1%의 일정한 변형율로 응력을 받는 것을 특징으로 하는 성형체(8)의 적층 조형 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 제1 폴리에테르(A1) 및 제2 폴리에테르(A2)가 서로 독립적으로 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 공중합체 및 이의 모노에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 폴리에테르(A1)가

- 수 평균 물질량(Mn)이 1000 g/mol 미만인 폴리에틸렌 글리콜 또는 이의 모노에테르,

- 수 평균 물질량(Mn)이 2000 g/mol 미만인 폴리프로필렌 글리콜 또는 이의 모노에테르, 및

- 수 평균 물질량(Mn)이 2000 g/mol 미만인 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 공중합체 또는 이의 모노에

테르

로 이루어지는 군에서 선택되고, 수 평균 물질량(Mn)은 사이즈 배제 크로마토그래피에 의해 구하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 폴리에테르(A2)가

- 수 평균 물질량(Mn)이 1000 g/mol 이상인 폴리에틸렌 글리콜 또는 이의 모노에테르, 및
- 수 평균 물질량(Mn)이 2000 g/mol 이상인 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 공중합체 또는 이의 모노에테르

로 이루어지는 군에서 선택되고, 수 평균 물질량(Mn)은 사이즈 배제 크로마토그래피에 의해 구하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 폴리에테르(A1)는 수 평균 물질량(Mn)이 1000 g/mol 미만인 폴리에틸렌 글리콜이고, 수 평균 물질량(Mn)은 사이즈 배제 크로마토그래피에 의해 구하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 폴리에테르(A2)는 수 평균 물질량(Mn)이 1000 g/mol 이상인 폴리에틸렌 글리콜이고, 수 평균 물질량(Mn)은 사이즈 배제 크로마토그래피에 의해 구하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 폴리에테르(A1)는 수 평균 물질량(Mn)이 800 g/mol 미만인 폴리에틸렌 글리콜이고, 수 평균 물질량(Mn)은 사이즈 배제 크로마토그래피에 의해 구하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 폴리에테르(A2)는 수 평균 물질량(Mn)이 2000 g/mol 이상인 폴리에틸렌 글리콜이고, 수 평균 물질량(Mn)은 사이즈 배제 크로마토그래피에 의해 구하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 폴리에테르(A2)의 비율이 폴리에테르 조성물(A)의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상 내지 65 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 폴리에테르(A2)의 비율이 폴리에테르 조성물(A)의 총 중량을 기준으로 15 중량% 이상 내지 60 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B)는, 산-염기 적정으로 측정되는 실란올기 밀도가  $\text{nm}^2$ 당 1.8 미만 실란올기인 하나 이상의 소수성 실리카를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B)는 메탄올 수가 30 이상인 하나 이상의 소수성 실리카를 포함하며, 여기서 메탄올 수는 실리카의 완전한 습윤을 달성하기 위하여 수상에 첨가되어야 하는 메탄올의 백분율 비율이고, 여기서 완전한 습윤이란 물-메탄올 시험액에 실리카가 완전히 잠김을 의미하는 것인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제1항 또는 제2항에 있어서, 성형체(8)의 sm(6a)은 기계적으로 또는 용매에 용해시킴으로써 제거되는 것을 특징

으로 하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 액체 형태의 구조체-형성 재료의 부위-특이적 전달에 의해 성형체가 단계별로 조형되는 것을 특징으로 하는 3차원 성형체의 적층 조형 방법에 관한 것으로, 여기서 제2 재료는 구조체-형성 재료가 존재하지 않도록 의도된 영역에 지지 재료로서 추가적으로 전달되고 구조체-형성 재료가 응고되면 제거된다.

**배경 기술**

[0002] 적층 조형 방법은 다수의 재료 및 이들의 조합(예컨대 금속, 플라스틱, 세라믹스, 유리)에 대해 이용가능하다.

[0003] 여러가지 가공법이 액체 구조체-형성 재료(sfm)의 부위-특이적 전달을 통한 성형체의 조형에 이용가능하다. sfm 이 높은 점도를 갖거나 또는 페이스트인 경우, 노즐에 의하여 비드의 형태로 부위-특이적으로 전달되고 퇴적될 수 있다. 노즐을 통한 전달은 예를 들어 압력을 이용하거나 또는 압출기를 이용함으로써 달성될 수 있다. 이 가공 방법의 전형적인 예는 3D 필라멘트 프린팅이다. 다른 공지된 방법은 압력 헤드에 의하여 부위-특이적으로 도포되는 액적 형태의 소량의 sfm을 탄도학적으로 계량하는 것(ballistic metering)에 기초한다. 전단 박화(shear-thinning)를 나타내지 않거나 거의 나타내지 않는 저점도 잉크가 사용되는 경우 이 방법은 잉크젯 프린팅이라 일컬어지고, 전단 박화를 나타내는 고점도 재료가 사용되는 경우 분사라는 용어가 통상적으로 사용된다.

[0004] 모든 적층 조형 방법의 전제조건은, 원하는 성형체의 형상 및 또한 임의로 기타의 특성(색, 재료 조성)을, 성형체의 가상 모델로서 간주될 수 있는 디지털 3D-데이터 세트의 형태로 나타내는 것이다(A. Gebhardt, Generative Fertigungsverfahren, [Generative Manufacturing Methods] Carl Hanser Verlag, Munich 2013). 이 모델링은 바람직하게는 여러가지 3D-CAD 방법(컴퓨터 보조 설계)에 의하여 달성된다. 3D CAD 모델의 생성을 위한 입력 데이터는 또한 예를 들어 CT(컴퓨터 단층촬영) 측정 또는 MRT(자기 공명 단층촬영) 방법에서 기인하는 3D 측정 데이터를 포함할 수 있다. 3D CAD 데이터 세트는 재료-, 공정- 및 플랜트-고유 데이터에 의해 보충되어야 하며, 이것은 적층 조형 소프트웨어에 대한 인터페이스를 통해 상기 데이터 세트를 (예컨대 STL, CLI/SLC, PLY, VRML, AMF 포맷과 같은) 적합한 포맷으로 보냄으로써 달성된다. 이 소프트웨어는 구축 챔버 내에서의 부품의 이상적인 배향, 지지 구조체 등을 고려하면서 최종적으로는 기하학적 정보를 이용하여 가상의 개별 층(슬라이스)을 생성한다. 이어서, 완전한 데이터 세트가, 적층 조형 공정에 사용되는 기계(3D-프린터)의 직접적인 제어에 사용될 수 있다.

[0005] 소프트웨어 시퀀스는 다음과 같다:

- [0006] 1. CAD 포맷으로 부품을 설계
- [0007] 2. STL 데이터 포맷으로 보내기
- [0008] 3. 인쇄 평면에 평행한 층으로 3D 모델의 분할 및 G-코드의 생성
- [0009] 4. G-코드를 프린터 제어 시스템으로 보내기.

[0010] sfm의 부위-특이적 전달은 항상 sfm의 경화 전에 지지 표면을 필요로 하므로, sfm의 부위-특이적 전달을 포함하는 모든 적층 조형 방법에 공통적인 특징은 캐비티, 언더컷 및 오버행 영역에 지지 구조체가 필요하다는 것이다.

[0011] 지지 구조체 형성을 위한 적절한 지지 재료(sm)는 공지되어 있다.

[0012] US 2015/0028523 A1호는 필라멘트 프린팅을 위한 sm으로서 폴리글리콜산계 열가소성 중합체를 사용하는 것을 개시한다. 여기서는 열가소성 sm이 200℃ 이상의 고온으로 가열되어야 하고 sm의 제거에 예를 들어 알칼리성 수용액의 사용이 요구된다는 것이 단점이다.

[0013] US 2013/0337277 A1호는, 예를 들어 아크릴화된 폴리에틸렌 글리콜-폴리카프로락톤 블록 공중합체계의, 방사선-가교결합 블록 공중합체를 일시적 sm으로서 사용하는 것을 개시한다. 물의 존재하에서의 방사선 가교결합은 히드로겔을 생성하며, 이 히드로겔은 효소 분해를 통해 제거될 수 있다. 가교결합을 통한 화학 겔의 형성이 느리고, 효소 분해는 시간 소모적이며, 사용되는 리파제의 적절한 보관을 전제조건으로 한다는 것이 발견되었다. 또한, 히드로겔은 의도하는 구조체의 구축 동안 물이 증발될 수 있다는 내재적 단점을 가지므로 지지 구조체의 수

축이 일어날 수 있다.

[0014] 이 문제는 필로실리케이트 및 실리카와 같은 입상 겔-형성체에 기초한 히드로겔로도 발생한다: 벤토나이트의 수분산체를 이용한 실험은, 초기에 적합한 지지 구조체를 제공하는 충분히 안정한 겔이 생성될 수 있다는 것을 보여주었다. 그러나, 때때로 수 시간이 걸릴 수 있는 프린팅 과정 동안, 물 증발의 결과로서 형상의 손실이 일어날 수 있다.

[0015] US 7368484 B2호는 리버스 열적 겔화(Reverse Thermal Gelation)를 이용하여 지지 구조체를 형성하는 것을 개시한다. 이것은 온도 증가에 노출된 공중합체로부터 겔의 가역적 형성을 이용한다. 그러나, 이들 겔의 강도는 충분하지 않으므로, 부분적 방사선 가교결합이 또한 요구되어, 지지 구조체의 추후 제거를 더 어렵게 한다.

[0016] WO 2014/092205 A1호는 지지 구조체의 형성에 폴리에틸렌 글리콜, 특히 PEG 2000을 이용하는 것을 언급하고 있다. 여기서는 열가소성 sbM에 비하여 PEG 2000의 용점이 더 낮다는 것이 이용된다. 여기서 이용되는 적층 조형 방법은, sbM의 전체 층, 즉 라미네이트가 퇴적되는, 소위 "적층체 조형" 방법이다. 그러나, 예를 들어 개별 액적 형태로 지지 재료 및 탄성중합체를 부위-특이적으로 동시에 전달하는 데 있어서 PEG, 예를 들어 PEG 2000를 배타적으로 이용하는 것은 불리하다는 것이 발견되었다. 따라서, 지지체 화합물이 냉각 후 뚜렷한 수축성을 나타내어 실제 부품의 형상 신뢰성에 유해한 효과를 가진다. 또한, PEG 용융물은 치수 안정성이 낮아, 부위-특이적 전달 후 액적이 번지므로 미세 구조의 프린팅이 불가능하다.

[0017] 전반적으로, 선행 기술에 개시된 방법은 어느 것도, 3D 프린팅에 있어서의 안정성이 높고 수축성이 낮으며 추후 곤란 없이 제거될 수 있는, sfm의 부위-특이적 전달에 의한 적층 조형 방법을 위한 지지 구조체의 간단한 제조에 적합하지 않다고 할 수 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0018] 따라서, 본 발명의 목적은, 구조체-형성 재료(sfm)의 부위-특이적 전달을 가능하게 할 뿐만 아니라 지지 재료(sm)로 제조된 지지 구조체의 부위-특이적 제작 및 이것의 제거를 간단하고 저렴하게 할 수 있는, 3차원 성형체의 제조를 위한 적층적 (= 부가적) 방법을 제공하는 것이었다. 여기서 sm은 그 지지성을 신속히 발현하여 공정 동안 지지성을 유지하고 성형체를 손상시키거나 그 특성에 부정적인 영향을 주지 않고 용이하게 제거되도록 의도된다. 또한, sm은 냉각시 수축성이 낮고, 60°C 미만의 온도에서 특히 안정하며, 또한 표면 거칠기가 낮도록 의도된다.

#### 과제의 해결 수단

[0019] 이 목적은 본 발명 방법을 통해 달성된다.

[0020] 본 발명의 방법은 구조체-형성 재료(sfm) = (6b)의 부위-특이적 전달을 통한 성형체(8)의 적층 조형 방법으로서, 이 방법은

[0021] 동시에 또는 시차를 두고 적어도 하나의 지지 재료(sm) = (6a)가 sfm(6b)이 없는 영역으로 전달되고, 성형체(8)의 조형이 완료되면 sm(6a)이 성형체(8)로부터 제거되며,

[0022] sm(6a)의 전달은, 적어도 하나의 sm(6a)용 전달 유닛(1a)을 갖는 장치에 의해 실시되고, 상기 유닛은 x-, y- 및 z-방향으로 적어도 ±100 μm의 정확도를 갖고 배치될 수 있어, sm(6a)의 부위-특이적 전달을 통해 x, y-조각 평면에서뿐만 아니라 z-방향으로도 sm(6a)으로 제조된 성형체(8)용 지지 구조체를 성공적으로 구축하며,

[0023] 단, sm(6a)은

[0024] - 70°C에서 유사가소성 점탄성 조성물로서,

[0025] (A) (A1) 용점이 35°C 미만인 적어도 하나의 제1 폴리에테르 및

[0026] (A2) 용점이 35°C 이상인 적어도 하나의 제2 폴리에테르

[0027] 를 포함하고, 상기 제2 폴리에테르(A2)의 비율이 폴리에테르 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상 내지 70 중량% 이하인 폴리에테르 조성물, 및

[0028] (B) 적어도 하나의 입상 레올로지 첨가제,

- [0029] (C) 임의로 다른 추가 물질
- [0030] 을 포함하는 조성물이고,
- [0031] - 전단 점도가 100 Pas 이하이며(70℃에서 100 s<sup>-1</sup>의 전단 속도로 측정),
- [0032] - 저장 탄성률(G')이 100 Pa 이상이고,
- [0033] - 응고 온도가 20℃ 이상 60℃ 이하인
- [0034] 것을 특징으로 한다.
- [0035] 도 1은 지지 구조체(6a)를 갖는 실리콘 탄성중합체 부품(8)의 제조를 위한 본 발명 방법의 실시예에 이용되는 본 발명의 가능한 적층 조형 시스템의 구축을 보여주는 실시예의 도해이다. 유사가소성 점탄성 sm(6a)의 위치는, 계량 라인에 의해 계량 노즐(5a)에 연결되고 압력을 받는 개별 계량 시스템(1a)의 저장기(4a) 안에 있다. 저장기(4a)의 상류 또는 하류에는 용해된 가스의 제거를 위한 배기가 가능한 장비가 있을 수 있다. sfm(6b)은 다른 독립적으로 작동하는 개별 계량 시스템(1b)에 의해 전달된다. (1b)에도 저장기가(4b)가 장비되는데, 이것은 계량 라인에 의해 계량 노즐(5b)에 연결된다. 저장기(4a)의 상류 또는 하류에도 용해된 가스의 제거를 위한 배기가 가능한 장비가 있을 수 있다.
- [0036] 개별 계량 노즐 (5a) 및 (5b)는, 바람직하게는 가열가능하고 x-, y- 및 z-방향으로 배치될 수 있는 기관(4) 상에서, 그리고 추후의 성형체 형성 과정 동안 전에 퇴적된 sm(6a) 또는 전에 퇴적되고 임의로 전에 가교결합된 sfm(6b) 상에서, sm(6a) 및, 각각, sfm(6b)의 정확히 표적화된 배치가 가능하도록 x-, y- 및 z-방향으로 서로 독립적으로 정확하게 배치될 수 있다.
- [0037] sfm(6b)의 가교결합을 위해, 바람직하게는 x-, y- 및 z-방향으로 정확하게 배치되고 방사선(7)에 의해 sfm(6b)을 처음에 가교결합시키거나 전체적으로 가교결합시킬 수 있는 하나 이상의 방사선 공급원(2)이 또한 존재할 수 있다.
- [0038] 분배 정확성이 높은 프로세스 유닛이 계량 노즐 (5a) 및 (5b)의 배치에 사용되는 것이 바람직하다. 모든 세 공간 방향으로 계량 노즐 (5a) 및 (5b)의 배치에 사용되는 프로세스 유닛의 정확도는 적어도 ±100 μm, 바람직하게는 적어도 ±25 μm이다. 사용되는 프로세스 유닛의 최대 속도는 성형체(8)의 제조 시간의 결정에 있어 결정적인 인자이고 적어도 0.1 m/s, 바람직하게는 적어도 0.3 m/s, 특히 바람직하게는 적어도 0.4 m/s여야 한다.
- [0039] 중점도 내지 고점도 액체를 분사할 수 있는 계량 노즐 (5a) 및 (5b)가 바람직하다. 사용될 수 있는 것들은 특히 (열적) 버블젯 헤드 및 피에조 프린팅 헤드이고, 여기서는 피에조 프린팅 헤드가 특히 바람직하다. 후자는 액적 부피가 수 피코리터(2 pL는 약 0.035 μm의 도트 직경에 상응)에 달할 수 있는 저점도 물질 뿐만 아니라, 노즐 직경이 50~500 μm인 피에조 프린팅 헤드가 바람직하고 나노리터 범위(1~100 nL) 부피의 액적이 생성될 수 있는 sm(6a)과 같은 중점도 및 고점도 물질도 분사시킬 수 있다. 더 낮은 점도 조성물(< 100 mPas)의 경우에 이들 프린팅 헤드는 매우 높은 계량 주파수(약 1~30 kHz)에서 액적을 퇴적시킬 수 있고, 반면에 더 높은 점도 조성물(> 100 mPas)의 경우에는 레올로지 특성(전단 박화 거동)에 따라 약 500 Hz 이하의 계량 주파수가 달성될 수 있다.
- [0040] 지지 구조체(6a) 및 목적 구조체(6b)의 시간적 제작 순서는 원하는 성형체(8)의 형상에 크게 의존하는데, 적어도 지지 구조체(6a)의 부품을 제작하는 것으로 개시하고 이어서 실제 목적 구조체(6b)를 생성하는 것이 더 유용하거나 실제로 필수적일 수 있다. 그러나, 병렬적으로, 즉, 시간적 분리 없이, 즉, 두 독립적인 세트의 계량 장비로부터의 병렬 계량에 의하여 두 구조체를 생성하는 것도 가능할 수 있다. 때때로 더 유용한 방법은 먼저 적어도 목적 구조체(6b)의 부품을 제작하고, 이어서 적어도 지지 구조체(6a)의 부품을 제작하는 것을 포함한다. 부품이 복잡한 형상을 갖는 경우에는 모든 가능한 변형을 이용하는 것이 때때로 필요하다.
- [0041] 액체 비가교 sfm(6b), 예컨대 아크릴 수지 및 실리콘 고무 조성물이 전달되는 경우, 이들을 가교결합하여 안정한 목적 구조체(8)를 형성하는 것이 필요하다. 액적으로 퇴적되는 sfm(6b)이, 바람직하게는 x-, y- 및 z-방향으로 변위가능한 전자기 방사선(예컨대 IR 레이저, IR 방사선 공급원, UV/VIS 레이저, UV 램프, LED)의 하나 이상의 공급원(2)에 의하여 가교결합되는 것이 바람직하다. 방사선 공급원(2)은 편향 거울, 포커싱 유닛, 빔-확장 시스템, 스캐너, 다이어프램 등을 가질 수 있다. 퇴적 및 가교결합은 서로 균형을 이루어야 한다. 본 발명 방법은 모든 관련있는 생각할 수 있는 가능성을 포함한다. 예를 들어, x-, y-조각 평면의 한 영역을 sfm(6b)의 액적으로 덮음으로써 개시하고 이 영역의 조사 및 가교결합 전에 레벨링(합체)이 일어날 때까지 기다리는 것이 필요

할 수 있다. 마찬가지로 상기 적용된 영역을 주변 영역에서만 응고시킴으로써 개시하고 이어서 내부 영역의 초기 가교결합을 위해 적합한 음영 패턴을 사용하는 것이 성형 목적에서 유용할 수 있다. 또한, 원치않는 흐름을 방지하기 위하여 개별 액적의 퇴적 직후에 개별 액적의 가교결합, 초기 가교결합을 일으키는 것이 필요할 수 있다. 완전한 가교결합을 달성하기 위하여 성형체의 형성 동안 전체 조작 영역을 연속적으로 조사하거나 또는 제어된 불완전 가교결합(습태 강도)을 일으키기 위하여 이것을 잠시만 방사선에 노출시키는 것이 유리할 수 있는데; 이것은 때때로 개별 층들의 서로에 대한 더 양호한 접촉에 의해 달성될 수 있다. 따라서, sfm(6b)의, 및 또한 임의로, 사용되는 다른 물질의 가교결합 시스템, 레올로지 거동, 및 접착 거동에 따라 퇴적 및 가교결합을 결정하는 파라미터가 서로 균형을 이루는 것이 일반적으로 필요할 것이다. 사용되는 sfm(6b)이 액체 아크릴레이트, 아크릴레이트-실리콘 공중합체 또는 이들의 물리적 혼합물, 아크릴 작용성 실리콘 또는 순수한 실리콘 고무 조성물을 포함하는 것이 바람직하다. 아크릴레이트-실리콘 공중합체 또는 이들의 물리적 혼합물, 아크릴 작용성 실리콘 또는 순수한 실리콘 고무 조성물, 특히 아크릴 작용성 실리콘 또는 순수한 실리콘 고무 조성물을, 한 특정 실시양태에서는 실리콘 고무 조성물, 특히 방사선-가교결합성 실리콘 고무 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0042] 계량 노즐의 오염을 회피하거나 제거하기 위하여, 도 1에 도시된 시스템에 자동 계량 노즐 세정 장치가 추가될 수 있다.
- [0043] 개별 계량 시스템은 재료의 레올로지 거동을 유지하고 및/또는 분사 절차 동안 승온으로 인한 점도 감소를 이용하기 위하여 온도 제어 유닛을 가질 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)에 대하여 개별 계량 시스템(1b), 저장기(4b) 및 임의로 계량 라인이 온도 제어 유닛과 함께 제공되는 경우가 바람직하다.
- [0045] 개별 계량 시스템(1a)은 임의로 또한 sm(6a)을 분배 공정에 의해 얇은 비드의 형태로 전달할 수 있다. 이 공정은 예컨대 프린팅 속도와 관련하여 특히 비교적 큰 평탄한 구조에 유리하다.
- [0046] 지지 구조체(6a)의 제조를 위한 본 발명 방법은, 구조체 형성 재료(sfm) = (6b)가 부위-특이적으로 액체 형태로 전달되는, 구조체의 적층 조형을 위한 임의의 공지된 방법과 조합될 수 있다. 이들 중에는 필라멘트 프린팅, 분배, 잉크젯 프로세스 및 분사가 있다. 중점도 내지 고점도 전단 박화 액체 sfm(6b)을 분배 및 분사하는 것이 바람직하고; 부가-가교결합 실리콘 탄성중합체를 분배 및 분사하는 것, 한 특정 실시양태에서는, UV-활성화 또는 방사선-가교결합 실리콘 탄성중합체를 분사하는 것이 특히 바람직하다.
- [0047] 예를 들어 산소로 인한 UV-C 방사선 손실을 배제하기 위하여 또는 성형체 안에 공기가 포함되는 것을 회피하기 위하여, 예를 들어 도 1의 도해에 나타낸 전체 플랜트는 또한 진공 챔버 또는 불활성 가스 챔버에 수용될 수 있다.
- [0048] 대기 수분을 배제하기 위하여 플랜트 또는 전체 플랜트의 프린팅 챔버는 하나의 챔버에 수용될 수 있으며; 이 챔버는 외부로부터의 건조 공기로 플러싱될 수 있거나, 또는 건조 유닛, 예를 들어 분자체를 사용하는 건조 카트리지를, 또는 응축 유닛을 통한 펌핑 순환에 의하여 챔버내 공기가 건조될 수 있다.
- [0049] 본 발명 방법에 사용되는 유사가소성 점탄성 sm(6a)은 바람직하게는 이하의 성분들로 구성된다:
- [0050] (A) (A1) 용점이 35°C 미만인 적어도 하나의 제1 폴리에테르 및
- [0051] (A2) 용점이 35°C 이상인 적어도 하나의 제2 폴리에테르
- [0052] 를 포함하는 폴리에테르 조성물
- [0053] (여기서, 제2 폴리에테르(A2)의 비율은 폴리에테르 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상 내지 70 중량% 이하임),
- [0054] (B) 적어도 하나의 입상 레올로지 첨가제, 및
- [0055] (C) 임의로 다른 추가 물질.
- [0056] 성분 (A)
- [0057] 성분(A)는 이하를 포함한다:
- [0058] (A1) 용점이 35°C 미만, 바람직하게는 30°C 이하, 특히 바람직하게는 25°C 이하, 특히 10°C 이하인 적어도 하나



의 제1 폴리에테르 및

- [0059] (A2) 용점이 35℃ 이상, 바람직하게는 40℃ 이상, 특히 바람직하게는 45℃ 이상, 특히 50℃ 이상, 매우 특히 55℃ 이상인 적어도 하나의 제2 폴리에테르.
- [0060] 사용되는 폴리에테르는 전형적으로는 예를 들어 Clariant사에 의해 상표명 Polyglykol로 시판되는 상품이다. 폴리에테르가 특정 온도 범위(응고 범위)에서 응고되는 경우, 폴리에테르의 용점은 응고 범위의 하한을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 이와 무관하게 폴리에테르의 용점/응고 범위는 DIN EN ISO 11357-3에 따라 예를 들어 DSC에 의해 구할 수 있다. 여기서, 용점/응고 범위는 시차 주사 열량측정법(DSC)에 의해 구해진다: 도구 Mettler-Toledo사 DSC 1, 모듈 유형: DSC1/500(모듈명: DSC1\_1448)): 샘플 중량: 8.5 mg, 온도 범위 -70℃ 내지 150℃, 가열/냉각 속도 10 K/분; 2회의 런이 측정되었고(1회 런은 -70℃(10 K/분)로부터 150℃ 및 150℃(10 K/분)로부터 -70℃의 가열 및 냉각 사이클로 이루어짐); 2차 런이 평가를 위해 사용되었다.
- [0061] 제2 폴리에테르(A2)의 비율은 폴리에테르 조성물(A)의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상 내지 70 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이상 내지 65 중량% 이하, 매우 특히 바람직하게는 15 중량% 이상 내지 60 중량% 이하이다.
- [0062] 제2 폴리에테르(A2)의 비율이 너무 낮으면, sm은 냉각된 상태에서 안정성이 낮다. 제2 폴리에테르(A2)의 비율이 너무 높으면, sm의 냉각시 더 심한 수축이 관찰된다.
- [0063] 제1 폴리에테르(A1)의 비율은 폴리에테르 조성물(A)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 30 중량% 이상 내지 95 중량% 이하, 바람직하게는 35 중량% 이상 내지 90 중량% 이하, 매우 특히 바람직하게는 40 중량% 이상 내지 85 중량% 이하이다.
- [0064] 제1 폴리에테르(A1) 및 제2 폴리에테르(A2)의 폴리에테르 조성물(A)에서 서로 독립적으로 하기 일반식(I)의 폴리알킬렌 글리콜이 사용되는 것이 바람직하다:
- [0065] 
$$R''-[(O-CH_2-CHR)_n(Z)_k(O-CH_2-CHR')_m]-OR'' \quad (I)$$
- [0066] 상기 식에서,
- [0067] R은 수소 원자 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-탄화수소 모이어티, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸 모이어티이고,
- [0068] R'는 R과 동일하게 정의되며, 여기서 R 및 R' 모이어티는 동일하거나 상이할 수 있고,
- [0069] R''는 수소 원자, 임의로 치환되거나 또는 단불포화 또는 다불포화된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-탄화수소 모이어티, 아릴 모이어티, 아실 모이어티 -(O)C-R<sup>x</sup>, 예컨대 포르밀, 아세틸, 벤조일, 아크릴, 메타크릴, 비닐 모이어티, 글리시독시 모이어티, 폴리알킬렌 글리콜 모이어티, 예컨대 1~50개의 반복 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜 모이어티 또는 폴리프로필렌 글리콜 모이어티, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸 모이어티, 특히 바람직하게는 수소이며,
- [0070] R''는 R''와 동일하게 정의되며, 여기서 R'' 및 R'' 모이어티는 동일하거나 상이할 수 있고,
- [0071] R<sup>x</sup>는 수소 원자, 임의로 치환되거나 또는 단불포화 또는 다불포화된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-탄화수소 모이어티 또는 아릴 모이어티이며,
- [0072] Z는 분자당 2개 초과인 히드록시기를 갖는, 즉, 분지점을 갖는 단량체, 예컨대 프로판트리올과 같은 3가 알콜 또는 2,2-비스(히드록시메틸)-1,3-프로판디올과 같은 4가 알콜이고, 여기서 폴리알킬렌 글리콜의 히드록시기는 알킬렌 글리콜 단량체로 에테르화되어 바람직하게는 3개 또는 4개의 측쇄를 갖는 분지형 폴리알킬렌 글리콜을 제공하며,
- [0073] k는 0 또는 1이고,
- [0074] n, m은 0 이상의 정수이며, 단, n + m은 1 이상이다.
- [0075] 폴리알킬렌 글리콜은 분자당 3개 또는 4개의 측쇄를 갖는 선형 또는 분지형인 것이 바람직하다.
- [0076] 추가의 실시양태에서, 폴리에테르 조성물(A)은 제1 폴리에테르(A1) 및 제2 폴리에테르(A2)에 대하여 서로 독립적으로 바람직하게는 알킬 에테르 라디칼, 특히 바람직하게는 메틸 에테르, 에틸 에테르, n-프로필 에테르, n-부틸 에테르 등과 같은 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬 에테르 라디칼을 갖는 상기 정의된 폴리알킬렌 글리콜의 모노에테르, 바람직

하계는 폴리에틸렌 글리콜 모노에테르, 폴리프로필렌 글리콜 모노에테르 또는 에틸렌 글리콜-프로필렌 글리콜 공중합체 모노에테르를 사용할 수 있다.

- [0077] 제1 폴리에테르(A1) 및 제2 폴리에테르(A2)는 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 공중합체 및 이의 모노에테르로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0078] 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 공중합체는 바람직하게는 랜덤 또는 블록 공중합체이다.
- [0079] 제1 폴리에테르(A1)가
- [0080] - 수 평균 물질량(Mn)이 1000 g/mol 미만, 바람직하게는 800 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 600 g/mol 이하, 매우 특히 바람직하게는 400 g/mol 이하 내지 200 g/mol 이상인 폴리에틸렌 글리콜 또는 이의 모노에테르,
- [0081] - 수 평균 물질량(Mn)이 2000 g/mol 미만, 바람직하게는 1000 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 750 g/mol 이하, 매우 특히 바람직하게는 600 g/mol 이하 내지 400 g/mol 이상인 폴리프로필렌 글리콜 또는 이의 모노에테르, 및
- [0082] - 수 평균 물질량(Mn)이 2000 g/mol 미만, 바람직하게는 1000 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 600 g/mol 이하, 내지 300 g/mol 이상인 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 공중합체 또는 이의 모노에테르
- [0083] 로 이루어지는 군에서 선택되는 경우가 특히 바람직하다.
- [0084] 특히 바람직한 실시양태에서, 제1 폴리에테르(A1)는 수 평균 물질량(Mn)이 1000 g/mol 미만, 바람직하게는 800 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 600 g/mol 이하, 매우 특히 바람직하게는 400 g/mol 이하 내지 200 g/mol 이상인 폴리에틸렌 글리콜이다.
- [0085] 성분(A1)의 예는, Mn이 약 200 g/mol(PEG 200), 약 400 g/mol(PEG 400) 또는 약 600 g/mol(PEG 600)인 폴리에틸렌 글리콜 또는 Mn이 약 425 g/mol 또는 약 725 g/mol인 폴리프로필렌 글리콜이다.
- [0086] 제2 폴리에테르(A2)는 바람직하게는
- [0087] - 수 평균 물질량(Mn)이 1000 g/mol 이상, 바람직하게는 2000 g/mol 이상, 특히 바람직하게는 4000 g/mol 이상, 매우 특히 바람직하게는 8000 g/mol 이상 내지  $10 \times 10^6$  g/mol 이하인 폴리에틸렌 글리콜 또는 이의 모노에테르, 및
- [0088] - 수 평균 물질량(Mn)이 2000 g/mol 이상, 바람직하게는 4000 g/mol 이상, 특히 바람직하게는 8000 g/mol 이상 내지  $10 \times 10^6$  g/mol 이하인 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 공중합체 또는 이의 모노에테르
- [0089] 로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0090] 특히 바람직한 실시양태에서 제2 폴리에테르(A2)는 수 평균 물질량(Mn)이 1000 g/mol 이상, 바람직하게는 2000 g/mol 이상, 특히 바람직하게는 4000 g/mol 이상, 매우 특히 바람직하게는 8000 g/mol 이상 내지  $10 \times 10^6$  g/mol 이하인 폴리에틸렌 글리콜이다.
- [0091] 성분(A2)의 예는 Mn이 약 1000 g/mol(PEG 1000), 약 4000 g/mol(PEG 4000), 약 8000 g/mol(PEG 8000), 약 20000 g/mol(PEG 20000)인 폴리에틸렌 글리콜이다.
- [0092] 수 평균 물질량(Mn)은 <sup>1</sup>H NMR 분광분석에 의한 말단기 분석에 의해 또는 히드록실가의 결정에 의한 습식 화학에 의해 구할 수 있다. 히드록실가의 결정은 DIN 53240-2에 따라 OH기의 아세틸화 및 이후 KOH를 이용한 아세틸화 용액의 역적정에 의해 행할 수 있다. 아세틸화 시간은 15분 이상이어야 한다. 폴리에테르의 mg KOH/g으로 측정된 값으로부터 폴리에테르의 수 평균 물질량을 계산할 수 있다.
- [0093] 매우 낮은 말단기 밀도를 갖는 고분자량 폴리에테르에 대하여, 수 평균 물질량(Mn)/중량 평균 물질량(Mw)을 별 방법으로 SEC(사이즈 배제 크로마토그래피)에 의해 구할 수 있다.
- [0094] 특히 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 다음과 같이 사이즈 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 구할 수 있다: 폴리에틸렌 옥시드 표준 22000에 대하여, 10%의 아세토니트릴을 포함하는 100 mmol/l의 질산나트륨에서, 40°C, 유량 1.0 ml/분, 및 Waters Corp사의 Ultrahydrogel 1000, 500, 250 칼럼 세트 상에서의 삼중 검출 (Malvern-Viscotek사의 점도측정 검출기, 반사율 검출기 및 소각 광산란 검출기). 100 μl의 부사 부피를 갖는 USA.

- [0095] 성분(B)
- [0096] 사용되는 입상 레올로지 첨가제는 바람직하게는 고체 무기 미립자를 포함한다.
- [0097] 적합하게 희석된 수용액에 대한 광자-상관 분광법에 의해 측정된 입상 레올로지 첨가제의 평균 입도가 1000 nm 미만이고, 특히 투과 전자 현미경 사진에 대한 광학 화상 평가에 의해 측정된 평균 입자 입자 크기가 5~100 nm 인 것이 바람직하다. 이들 입자 입자가 분리되어 존재하지 않고 더 큰 응집체(aggregate) 및 응괴체(agglomerate)의 구성성분인 것이 가능하다. 입상 레올로지 첨가제는 무기 용매, 특히 금속 산화물인 것이 바람직하며, 여기서는 실리카가 특히 바람직하다. 금속 산화물의 비표면적은 (DIN 66131 및 66132에 따른 BET법에 의하여) 바람직하게는 0.1~1000 m<sup>2</sup>/g, 특히 10~500 m<sup>2</sup>/g이다.
- [0098] 금속 산화물은 직경이 100~1000 nm 범위인 응집체(DIN 53206에 따른 정의)를 가질 수 있으며, 여기서 금속 산화물은 (예컨대 측정 조건에 따라 얻어지는) 외부 전단 하중에 따라 1~1000 μm의 크기를 가질 수 있고 응집체로 구성되는 응괴체(DIN 53206에 따라 정의)를 가진다.
- [0099] 공업적 취급과 관련된 이유에서, 금속 산화물은 금속 산화물 결합에 공유 결합 비율을 갖는 산화물, 바람직하게는 주족 및 전이족 원소들이 고체 물리적 상태에 있는 산화물, 예컨대 3주족 산화물, 예컨대 산화붕소, 산화알루미늄, 산화갈륨 또는 산화인듐, 또는 4주족 산화물, 예컨대 이산화규소, 이산화게르마늄, 또는 산화주석 또는 이산화주석, 산화납 또는 이산화납, 또는 4 전이족의 산화물, 예컨대 이산화티탄, 산화지르코늄 또는 산화하프늄인 것이 바람직하다. 다른 실시예는 니켈, 코발트, 철, 망간, 크롬 또는 바나듐의 안정한 산화물이다.
- [0100] 알루미늄(III) 산화물, 티탄(IV) 산화물 및 규소(IV) 산화물, 예를 들어 용액 화학법, 예를 들어 침전에 의해 생성되는 실리카 또는 실리카겔, 또는 승온에서의 공정에서 생성되는 산화알루미늄, 이산화티탄 또는 이산화규소, 예를 들어 발연 산화알루미늄, 이산화티탄 또는 이산화규소, 또는 실리카가 특히 바람직하다.
- [0101] 다른 입상 레올로지 첨가제는 실리케이트, 알루미늄에이트 또는 티타네이트, 또는 알루미늄 필로실리케이트, 예를 들어 벤토나이트, 예컨대 몽모릴로나이트, 또는 스멕타이트 또는 헥토라이트이다.
- [0102] 바람직하게는 규소-할로젠 화합물 또는 유기규소 화합물로부터, 예컨대 사염화규소 또는 메틸디클로로실란, 또는 수소트리클로로실란 또는 수소메틸디클로로실란, 또는 탄화수소와의 혼합물로 존재할 수도 있는 다른 메틸클로로실란 또는 알킬클로로실란, 또는 언급된 바와 같은 유기규소 화합물과 탄화수소의 임의의 원하는 휘발성 또는 확산성 혼합물로부터 불꽃 반응으로, 예컨대 수소-산소 불꽃, 또는 일산화탄소-산소 불꽃으로 제조되는 발연 실리카가 특히 바람직하다. 여기서 실리카는 예를 들어 정제 단계에서 임의로 물을 첨가하여 또는 물의 첨가 없이 제조될 수 있으며, 물을 첨가하지 않는 것이 바람직하다.
- [0103] 금속 산화물 및 특히 실리카의 면적 프랙탈 차원(surface fractal dimension)은 2.3 이하, 특히 2.1 이하, 특히 1.95~2.05인 것이 바람직하고, 여기서 면적 프랙탈 차원(D<sub>s</sub>)의 정의는 다음과 같다:
- [0104] 입자 면적(A)은 입자 반경(R)의 D<sub>s</sub>승에 비례한다.
- [0105] 면의 프랙탈 차원은 소각 X선 산란(SAXS)을 이용하여 구하였다.
- [0106] 금속 산화물 및 특히 실리카의 질량 프랙탈 차원(D<sub>M</sub>)은 2.8 이하, 바람직하게는 2.7 이하, 특히 바람직하게는 2.4~2.6인 것이 바람직하다. 여기서 질량 프랙탈 차원(D<sub>M</sub>)의 정의는 다음과 같다:
- [0107] 입자 질량(M)은 입자 반경(R)의 D<sub>M</sub>승에 비례한다. 표면의 프랙탈 차원은 소각 X선 산란(SAXS)을 이용하여 구하였다.
- [0108] 입상 레올로지 첨가제(B)는 비극성의, 즉 표면개질된, 특히 소수화된, 바람직하게는 실릴화된 무기 미립자인 것이 바람직하다. 이와 관련하여 소수성 실리카, 특히 소수성 발연 실리카가 바람직하다.
- [0109] 이와 관련하여 소수성 실리카라는 표현은, 표면개질된, 바람직하게는 실릴화된 비극성 실리카, 예를 들어 공개된 명세서 EP 686676 B1호, EP 1433749 A1호 및 DE 102013226494 A1호에 개시된 것들을 의미한다.
- [0110] 본 발명에 따라 사용되는 실리카에 대하여 이의 의미는 실리카의 표면이 소수화, 즉 실릴화되었음을 의미한다.
- [0111] 본 발명에 따라 사용되는 소수성 실리카는 예컨대 다음과 같은 유기규소 화합물로 개질된, 즉 실릴화된 것이 바람직하다:

[0112] (i) 하기 식 (II)의 유기실란 또는 유기실라잔 및/또는 이의 부분 가수분해물:



[0114] [상기 식에서,

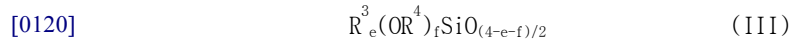
[0115]  $R^1$ 은 동일하거나 상이할 수 있고, 1개의, 임의로 치환된 임의로 단불포화 또는 다불포화된, 1~24개의 탄소 원자를 갖고 산소 원자에 의해 개재될 수 있는 임의로 방향족의 탄화수소 모이어티이며,

[0116]  $d$ 는 1, 2 또는 3이고,

[0117]  $Y$ 는 동일하거나 상이할 수 있고, 할로젠 원자, 추가의 실릴 모이어티가 결합될 수 있는 1가 Si-N-결합 질소 모이어티,  $-OR^2$  또는  $-OC(O)OR^2$  (여기서,  $R^2$ 는 수소 원자 또는 1개의, 임의로 치환된, 임의로 단불포화 또는 다불포화된, 임의로 산소 원자가 개재될 수 있는 탄화수소 모이어티임)이다]

[0118] 또는

[0119] (ii) 하기 식 (III)의 단위로 이루어진 선형, 분지형 또는 환형 유기실록산:



[0121] (상기 식에서,

[0122]  $R^3$ 은 동일하거나 상이할 수 있고,  $R^1$ 에 대하여 상기 제공된 정의 중 하나를 따르며,

[0123]  $R^4$ 는 동일하거나 상이할 수 있고,  $R^3$ 에 대하여 상기 제공된 정의 중 하나를 따르며,

[0124]  $e$ 는 0, 1, 2 또는 3이고,

[0125]  $f$ 는 0, 1, 2, 3인데, 단,  $e + f$ 의 합은 3 이하이고, 모이어티당 이들 단위의 수는 2 이상이다)

[0126] 또는

[0127] (i) 및 (ii)의 혼합물.

[0128] 실리카의 실릴화에 사용될 수 있는 유기규소 화합물은 예컨대 식 (II)의 실란 또는 실라잔의 혼합물일 수 있으며, 여기서 한편으로 메틸클로로실란, 또는 다른 한편으로 알콕시실란 및 임의로 디실라잔으로 이루어지는 것들이 바람직하다.

[0129] 식 (II)에서  $R^1$ 의 예는 바람직하게는 메틸, 옥틸, 페닐 및 비닐 모이어티이고, 메틸 모이어티 및 페닐 모이어티가 특히 바람직하다.

[0130]  $R^2$ 의 예는 메틸, 에틸, 프로필 및 옥틸 모이어티이고, 여기서 메틸 및 에틸 모이어티가 바람직하다.

[0131] 식 (II)의 유기실란의 바람직한 예는 알킬클로로실란, 예컨대 메틸트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 옥틸메틸디클로로실란, 옥틸트리클로로실란, 옥타데실메틸디클로로실란 및 옥타데실트리클로로실란, 메틸메톡시실란, 예컨대 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란 및 트리메틸메톡시실란, 메틸에톡시실란, 예컨대 메틸트리에톡시실란, 디메틸디에톡시실란 및 트리메틸에톡시실란, 메틸아세톡시실란, 예컨대 메틸트리아세톡시실란, 디메틸디아세톡시실란 및 트리메틸아세톡시실란, 페닐실란, 예컨대 페닐트리클로로실란, 페닐메틸디클로로실란, 페닐디메틸클로로실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 페닐디메틸메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란 및 페닐디메틸에톡시실란, 비닐실란, 예컨대 비닐트리클로로실란, 비닐메틸디클로로실란, 비닐디메틸클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐디메틸메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란 및 비닐디메틸에톡시실란, 디실라잔 예컨대 헥사메틸디실라잔, 디비닐테트라메틸디실라잔 및 비스(3,3-트리플루오로프로필)테트라메틸디실라잔, 시클로실라잔 예컨대 옥타메틸시클로테트라실라잔, 및 실란을 예컨대 트리메틸실란올이다.

[0132] 메틸트리클로로실란, 디메틸디클로로실란 및 트리메틸클로로실란 또는 헥사메틸디실라잔이 특히 바람직하다.

[0133] 식 (III)의 유기실록산의 바람직한 예는 디알킬실록시의 평균 수가 3보다 큰 선형 또는 환형 디알킬실록산이다.

디알킬실록산은 바람직하게는 디메틸실록산이다. 이하의 말단기, 즉, 트리메틸실록시, 디메틸히드록시실록시, 디메틸클로로실록시, 메틸디클로로실록시, 디메틸메톡시실록시, 메틸디메톡시실록시, 디메틸에톡시실록시, 메틸디에톡시실록시, 디메틸아세톡시실록시, 메틸디아세톡시실록시 및 디메틸히드록시실록시 기를 갖는, 특히 말단 트리메틸실록시 또는 디메틸히드록시실록시 기를 갖는 선형 폴리디메틸실록산이 특히 바람직하다.

- [0134] 언급된 폴리디메틸실록산의 점도는 바람직하게는 25℃에서 2~100 mPa.s이다.
- [0135] 본 발명에 따라 사용되는 소수성 실리카의 실란올기 밀도는 바람직하게는 nm<sup>2</sup>당 1.8 미만의 실란올기, 바람직하게는 nm<sup>2</sup>당 1.0 이하의 실란올기, 특히 바람직하게는 nm<sup>2</sup>당 0.9 이하의 실란올기이다.
- [0136] 본 발명에 따라 사용되는 소수성 실리카의 탄소 함량은 바람직하게는 0.4 중량% 이상의 탄소, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 15 중량%의 탄소, 특히 바람직하게는 0.75% 내지 10 중량%의 탄소이며, 여기서 중량은 소수성 실리카를 기준으로 한다.
- [0137] 본 발명에 따라 사용되는 소수성 실리카의 메탄올 수는 바람직하게는 30 이상, 바람직하게는 40 이상, 특히 바람직하게는 50 이상이다.
- [0138] 본 발명에 따라 사용되는 소수성 실리카의 DBP 수(디부틸 프탈레이트 수)는 바람직하게는 250 g 미만/100 g, 바람직하게는 150 g/100g 내지 250 g/100 g이다.
- [0139] 본 발명에 따라 사용되는 소수성 실리카의 다짐 밀도(tamped density)는, DIN EN ISO 787-11에 따라 측정하여, 바람직하게는 20 g/l 내지 500 g/l이고, 바람직하게는 30~200 g/l이다.
- [0140] 실란올기 밀도는, 예를 들어 문헌(G.W. Sears, Anal. Chem. 1956, 28, 1981)에 개시된 바와 같이, 산-염기 적정에 의하여 구한다.
- [0141] 탄소 함량은 원소 분석에 의해 구할 수 있다.
- [0142] 메탄올 수는 실리카의 완전한 흡윤을 달성하기 위하여 수상에 첨가되어야 하는 메탄올의 백분율 비율이다. 여기서 완전한 흡윤이라는 표현은 실리카가 전부 물-메탄올 시험액에 잠김을 의미한다.
- [0143] 또한, 성분(B)의 특성분석에 사용되는 분석 방법은 이하의 실시예 섹션에서 더 상세히 언급한다.
- [0144] 사용되는 입상 레올로지 첨가제(B)는 임의의 원하는 무기 미립자 혼합물을 포함할 수 있으며, 특히 여러가지 실리카의 혼합물, 예컨대 상이한 BET 표면적의 실리카 혼합물, 또는 상이한 실릴화의 실리카 혼합물 또는 비개질 실리카와 실릴화 실리카의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.
- [0145] 실릴화된, 예컨대 소수성의 비극성 실리카와, 비개질된, 즉 친수성의 극성 실리카의 혼합물의 경우가 바람직하고, 소수성 실리카의 비율은, 실리카의 총량을 기준으로, 50 중량 퍼센트(중량%) 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 특히 바람직하게는 90 중량% 이상이다.
- [0146] 비개질된, 즉 친수성의 극성 실리카의 비표면적은 바람직하게는 0.1~1000 m<sup>2</sup>/g, 특히 바람직하게는 10~500 m<sup>2</sup>/g(DIN 66131 및 66132에 따라 BET법으로 측정)이다.
- [0147] 비개질된, 즉 친수성의 극성 실리카의 실란올기 밀도는 바람직하게는 nm<sup>2</sup>당 1.8 실란올기 내지 nm<sup>2</sup>당 2.5 실란올기이고, 바람직하게는 nm<sup>2</sup>당 1.8 실란올기 내지 nm<sup>2</sup>당 2.0 실란올기이다.
- [0148] 비개질된, 즉 친수성의 극성 실리카의 메탄올 수는 30 미만, 바람직하게는 20 미만, 특히 바람직하게는 10 미만이고, 한 특정 실시양태에서, 비개질된, 즉 친수성의 극성 실리카는 메탄올의 첨가 없이 물에 의해 완전히 흡윤된다.
- [0149] 비개질된, 즉 친수성의 극성 실리카의 다짐 밀도는, DIN EN ISO 787-11에 따라 측정하여, 20 g/l 내지 500 g/l, 바람직하게는 30~200 g/l, 특히 바람직하게는 30~150 g/l이다.
- [0150] 본 발명에 따라 사용되는 비개질된, 즉 친수성의 극성 실리카의 DBP 수(디부틸 프탈레이트 수)는 바람직하게는 300 g/100 g 미만, 바람직하게는 150 g/100 g 내지 280 g/100 g이다.
- [0151] 다른 추가의 물질(C)

- [0152] 본 발명의 sm(6a)은, 예를 들어, 이하의 다른 추가의 기능성 물질을 포함할 수 있다:
- [0153] - 색소, 예컨대 유기 또는 무기 유색 안료 또는 분자 가용성 염료;
- [0154] - 공업적으로 종래 사용된 용매, 예를 들어 물, 아세톤, 알콜, 방향족 또는 지방족 탄화수소;
- [0155] - 안정화제, 예컨대 열 안정화제 또는 UV 안정화제;
- [0156] - UV 추적 물질, 예컨대 형광 염료, 예컨대 로다민, 플루오레세인 또는 부품 상의 sm의 잔존 미량을 검출하기 위한 다른 추적 물질;
- [0157] - 중합체, 예컨대 중합체 레올로지 첨가제 또는 레벨링 보조제;
- [0158] - 충전제, 예컨대 비보강 충전제, 예를 들어 BET 표면적이  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  이하인 충전제, 예를 들어 석영, 규조토, 규산칼슘, 규산지르코늄, 제올라이트, 산화알루미늄, 산화티탄, 산화철, 산화아연, 황산바륨, 탄산칼슘, 석고, 질화규소, 탄화규소, 필로실리케이이트, 예컨대 운모, 몽모릴로나이트, 질화붕소, 유리, 및 플라스틱 분말;
- [0159] - 수분 제거제 또는 건조제, 예를 들어 분자체 또는 레이저 회절로 측정된 평균 입도가  $500 \mu\text{m}$  미만, 바람직하게는  $100 \mu\text{m}$  미만, 특히 바람직하게는  $50 \mu\text{m}$  미만인 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와 같은 수화가능한 염.
- [0160] 본 발명의 지지 재료(6a)
- [0161] 본 발명의 sm(6a)은 바람직하게는
- [0162] 65 중량% 내지 99 중량%의 (A),
- [0163] 1 중량% 내지 10 중량%의 (B), 및
- [0164] 0 중량% 내지 25 중량%의 (C)
- [0165] 로 구성되고;
- [0166] 본 발명의 sm(6a)은 특히 바람직하게는
- [0167] 92 중량% 내지 98 중량%의 (A),
- [0168] 2 중량% 내지 8 중량%의 (B), 및
- [0169] 0 중량% 내지 10 중량%의 (C)
- [0170] 로 구성되며;
- [0171] 본 발명에 따른 sm(6a)은 특히 바람직하게는
- [0172] 84 중량% 내지 96 중량%의 (A),
- [0173] 4 중량% 내지 6 중량%의 (B), 및
- [0174] 0 중량% 내지 10 중량%의 (C)
- [0175] 로 구성된다.
- [0176] 성분(A)에서 용점이  $35^\circ\text{C}$  이상인 제2 폴리에테르(A2)의 사용으로, 결과적으로 sm이 비교적 평활한 표면을 나타내게 된다. 또한, 제2 폴리에테르(A2)의 사용은, sm이 냉각된 상태에서( $60^\circ\text{C}$  미만에서) 응고되고 이에 따라 선행 기술에서 공지된 겔에 비하여 증가된 안정성을 나타내는 결과를 가져온다. ( $60^\circ\text{C}$  초과)의 더 고온에서 입상 레올로지 첨가제는 sm이 충분한 점탄성 및 안정성을 달성하도록 돕는다.
- [0177] 본 발명의 sm(6a)은 특히  $70^\circ\text{C}$ 에서 유사가소성 및 점탄성을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0178] 유사가소성이란, sm(6a)의 점도  $\eta(\dot{\gamma})$ 가 전단 속도( $\dot{\gamma}$ )에 의존하고, 전단 속도가 증가함에 따라 하강하며, 이 효과는 가역적이어서, 전단 속도가 감소할 때 점도가 증가함을 의미한다.
- [0179]  $70^\circ\text{C}$ 에서, 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 낮은 전단 속도에서 높은 점도를 갖는 것이 바람직하다. 점도 값은, 전단 속도  $1 \text{ s}^{-1}$ 에서  $70^\circ\text{C}$ 에서 측정하여, 10 Pas 이상인 것이 바람직하고, 바람직하게는 15 Pas 내지 1000 Pas, 특히 바람직하게는 20 Pas 내지 500 Pas, 특정 실시양태에서는, 25 Pas 내지 250 Pas이다.

- [0180] 70℃에서, 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 높은 전단 속도에서 낮은 점도를 가진다. 점도 값은, 전단 속도  $100 \text{ s}^{-1}$ 에서 70℃에서 측정하여, 10 Pas 이하인 것이 바람직하고, 바람직하게는 0.1 Pas 이상 내지 10 Pas 이하, 특히 바람직하게는 1 Pas 이상 내지 10 Pas 이하, 특정 실시양태에서는, 1 Pas 이상 내지 7 Pas 이하이다.
- [0181] 점도(= 전단 점도) 측정 방법은 추후 이하의 실시예 항목에서 상세히 설명한다.
- [0182] 70℃에서, 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 텍소트로피 거동을 갖는 것이 바람직한데, 즉, 예를 들어, 전단 속도가  $500 \text{ s}^{-1}$ 에서  $1 \text{ s}^{-1}$ 로 감소한 후의 전단 점도의 증가는 시간 의존적이다.
- [0183] 이 점도 증가 곡선의 형상은 오목형인 것이, 즉, 가로좌표를 향해 만곡하는것이 바람직하다.
- [0184] 전단 속도가  $500 \text{ s}^{-1}$ 에서  $1 \text{ s}^{-1}$ 로 감소한 후 10초가 지나지 않아 점도 재건이 완료되는 경우가 바람직하다. 이것은 전단 속도가  $500 \text{ s}^{-1}$ 에서  $1 \text{ s}^{-1}$ 로 즉각적으로 감소할 때 10초가 지나지 않아 샘플의 점도가 안정한 평탄부 값에 도달했음을 의미한다.
- [0185] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 또한, 70℃에서 점탄성 거동을 보이는 것을, 특히 바람직하게는 선형점탄성(LVE) 범위에서 점탄성 고체 특성을 보이는 것을 특징으로 한다. 문헌(T. Mezger, G., The Rheology Handbook, 2판, Vincentz Network GmbH & Co. KG; Germany, 2006, 147ff.)에 따라 정의된 LVE 범위 내에서 손실 계수  $\tan \delta = G''/G'$ 의 값이 1 미만, 바람직하게는 0.75 미만, 특히 바람직하게는 0.5 미만임을 의미한다.
- [0186] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 또한 70℃에서 바람직하게는 안정한 물리적 겔인 것을 특징으로 한다. 이것은 70℃에서 LVE 범위 내에서 저장 탄성률( $G'$ )의 평탄부 값이 100 Pa 초과임을, 바람직하게는 100~5000 Pa 범위, 특히 바람직하게는 100~2500 Pa 범위에 있음을 의미한다. 겔은 또한 임계 유동 응력( $\tau_{crit}$ )의 값, 즉,  $G' = G''$ 인 응력( $\tau$ )이 바람직하게는 1 Pa 초과, 바람직하게는 5 Pa 초과, 특히 바람직하게는 25 Pa 초과인 것을 특징으로 한다. 저장 탄성률( $G'$ )은 레오미터를 이용한 레올로지 측정에 의해 구할 수 있다.
- [0187] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 20℃ 내지 60℃ 범위의 온도에서 상 전이를 나타낸다. 즉, 20℃ 내지 60℃ 범위의 온도에서 냉각시 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 점탄성 거동을 갖는 액체에서 고체로의 전이를 나타낸다. 이 상 전이에 할당되는 응고 온도( $T_s$ )는, 70℃ 내지 20℃ 범위의 온도에서 냉각하면서 일정한 변형을 및 주파수에 의한 샘플의 동적 응력하에 온도 소인 실험으로부터 수득하였다. 이 목적에서 복합 점도  $|\eta^*|(T)$ 의 크기의 측정값을 볼츠만 시그모이드 함수를 이용하여 분석하였다. sm(6a)의 응고 온도( $T_s$ )는 20℃ 이상 내지 60℃ 이하 범위, 바람직하게는 25℃ 이상 내지 50℃ 이하 범위이다. 좁은 온도 범위에서 응고를 수행하는 것이, 즉 응고 곡선  $|\eta^*|(T)$ 이 가파른 것이 바람직하다. 이것은 볼츠만 시그모이드 함수의 증감 파라미터(gradient parameter)  $dT$ 가 0.1~1, 바람직하게는 0.25~0.75의 값을 가짐을 의미한다.
- [0188] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 또한 실리콘이 sm(6a)의 표면에 확산될 수 있는 것을 특징으로 한다. 이것은 저분자량 실리콘유(예컨대 Wacker Chemie AG사의 AK 100)의 접촉각이 90° 미만, 바람직하게는 60° 미만임을, 특히 바람직하게는 임의의 측정가능한 접촉각의 형성 없이 sm의 자발적인 습윤이 일어남을 의미한다.
- [0189] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 또한, sfm(6b)의 방사선-가교결합의 맥락에서 전자기 복사에 의해, 예컨대 UV광에 의해 짧게 조사될 때 변화하지 않는, 즉, 분해 반응, 중합 반응 또는 안정성의 손실을 나타내지 않는 것을 특징으로 한다.
- [0190] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 바람직하게는 sfm(6b)의 경화 후 기계적으로 또는 용매 중 용해를 통해 성형체(8)로부터 용이하게 제거될 수 있다는 것을 특징으로 한다. 이것은 기계적으로, 예컨대 압축 공기에 의해, 스피닝, 예컨대 원심분리기, 브러시, 스크래퍼 등에 의해 달성될 수 있다. 또한, 적합한 용매 중의 용액을 통해 제거가 달성될 수 있다. 여기서 환경 또는 최종 사용자에게 위험하지 않은 용매, 바람직하게는 물이 바람직하다.
- [0191] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a) 및 특히 사용되는 폴리에테르가 양호한 수용해성을 나타내는 것이 바람직하다. 이것은 20℃에서 적어도 5 g의 sm이 100 g의 물에 용해함을, 바람직하게는 적어도 50 g의 sm이 100 g의 물에 용해됨을, 특히 바람직하게는 적어도 100 g의 sm이 100 g의 물에 용해됨을 의미한다.
- [0192] 이것은 또한 사용되는 폴리에테르가 각 경우 20℃에서 sm을 100 g의 물에 5 g 이상의 정도로 용해함을, 바람직

하계는 100 g의 물에 50 g 이상의 정도로 용해함을, 특히 바람직하게는 100 g의 물에 100 g 이상의 정도로 용해함을 의미한다.

- [0193] 이 목적에서 용매는 바람직하게는 가열되고 및/또는 특히 적합한 계면활성제가, 예컨대 음이온성, 양이온성 또는 중성 계면활성제가 물에 첨가된다. 기기에서, 예를 들어 적합한 식기세척기에서 임의로 세정을 실시할 수 있다.
- [0194] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 성형체(8)에서 제거된 후 재생되는 것이 바람직하다. 이 목적에서, 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 sfm(6b)의 휘발성 성분에 대해, 예를 들어 sfm(6b)이 실리콘 탄성중합체인 경우 저분자량 실록산에 대해 낮은 흡수 용량을 갖는 것이 유리한 것으로 입증되었다.
- [0195] 입상 레올로지 첨가제(B)를 포함하는 sm 분산체를 제조하는 경우, 입상 레올로지 첨가제(B)가 폴리에테르 조성물(A)에 혼합된다.
- [0196] 성분(A2)의 고정점보다 높은, 바람직하게는 70°C보다 높은 온도에서의 sm 분산체의 제조를 위해, 입상 레올로지 첨가제(B)가 액체 폴리에테르 조성물(A)에 첨가되고 습윤에 의해 또는 예를 들어 텀블러 믹서 또는 고속 믹서의 사용에 의한 진탕에 의해 분배되거나 교반에 의해 혼합될 수 있다. 10 중량% 미만의 낮은 입자 농도의 경우, 입자(B)를 액체(A)로 혼입시키기 위해 간단한 교반으로 일반적으로 충분하다. 입자(B)의 액체 폴리에테르 조성물(A)로의 혼입 및 분산을 위해 매우 높은 전단 구배가 존재하는 것이 바람직하다. 이 목적에서 이하가 바람직하다: 고속 교반기, 예컨대 1~50 m/s의 주변 속도를 갖는 고속 용해기, 고속 로터-스테이터 시스템, 소놀레이터(Sonolator), 닙, 노즐, 불밀 등.
- [0197] 이를 위해 회분식 및 연속식 방법이 이용될 수 있으며, 연속식 방법이 바람직하다. 적합한 시스템은 특히 예를 들어 폐쇄 용기 또는 탱크에서 입상 레올로지 첨가제(B)의 폴리에테르 조성물(A)로의 습윤 및 혼입을 달성하기에 효과적인 교반기 유닛을 초기에 사용하고 제2 단계에서 매우 고전단 구배를 이용하여 입상 레올로지 첨가제(B)를 분산시키는 것들이다. 이것은 바람직하게는 용기로의 폐회로 회송을 갖는 분산 유닛을 포함하는 제1 용기 내의 분산 시스템을 통해 또는 용기로부터 외부 배관으로의 펌프 순환에 의해 달성될 수 있다. 이 절차는 바람직하게는 일부 회송 및 일부 연속 제거를 이용함으로써 연속식으로 설계될 수 있다.
- [0198] 특히, 5 Hz 내지 500 kHz, 바람직하게는 10 kHz 내지 100 kHz, 매우 특히 바람직하게는 15 kHz 내지 50 kHz 범위의 초음파의 사용이, sm 분산체에 입상 레올로지 첨가제(B)를 분산시키는 적합한 방법이며; 초음파 분산 절차는 연속식 또는 회분식으로 실시될 수 있다. 이것은, 임의로 배관을 통해 또는 파이프벽을 통해 분리된 시스템인, 개별 초음파 트랜스미터, 예컨대 초음파 팁, 또는 하나 이상의 초음파 트랜스미터를 포함하는 관류 시스템을 통해 달성될 수 있다. 초음파 분산은 연속식 또는 회분식으로 실시될 수 있다.
- [0199] 예멸선 또는 분산체의 제조에 적합하고 충분히 큰 전단 에너지 공급을 제공하는 종래의 혼합 장비에서, 예를 들어 Prof. P. Willems에 의해 설계된, 등록 상표 "Ultra-Turrax"로 공지된, 예를 들어 고속 스테이터-로터 교반기 장비, 또는 Kady, Unimix, Koruma, Cavitron, Sonotron, Netzsch 또는 Ystral과 같은 등록 상표로 공지된 다른 스테이터-로터 시스템에서 분산을 실시할 수 있다. 다른 방법은, 예를 들어, US 프로브/트랜스미터 및 US 관류 셀, 및 US 시스템 또는 Sonorex /Bandelin사에 의해 공급되는 것과 유사한 것, 및 불밀, 예를 들어 스위스 WAB사의 Dyno-Mill을 이용하는 초음파 방법이다. 다른 방법은 고속 교반기, 예컨대 블레이드 교반기 또는 패들 교반기, 예를 들어 Getzmann사의 디스크 용해기와 같은 용해기, 및 유성 용해기, 패들 용해기 및 용해기 시스템과 교반기 시스템에서 파생된 다른 조합 어셈블리와 같은 혼합 시스템을 이용한다. 다른 적합한 시스템은 압출기 및 혼련기이다.
- [0200] 입상 레올로지 첨가제(B)의 혼입 및 분산은 진공에서 실시되거나 또는 배기(evacuation) 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0201] 입상 레올로지 첨가제(B)의 혼입 및 분산은, 승온에서, 30°C 내지 200°C, 바람직하게는 50°C 내지 150°C, 특히 바람직하게는 70°C 내지 100°C 범위의 온도에서 실시되는 것이 바람직하다.
- [0202] 온도 증가는 바람직하게는 외부 가열/냉각을 통해 제어될 수 있다.
- [0203] 다른 방법으로 sm 분산체를 제조하는 것도 물론 가능하다.
- [0204] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)을 적합한 계량 용기(4a)에, 예컨대 카트리지, 관형 백 등에 채우는 것이 바람직하다. 이후 대기 수분의 유입을 방지하기 위하여 계량 용기(4a)를 다른 재료에, 예컨대 금속을 입힌 호일



용접하는 것이 바람직하다.

- [0205] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은, 예를 들어 적합한 진공의 적용에 의해 또는 초음파에 의해, 용기에의 충전 전 및/또는 충전 동안 탈기되는 것이 바람직하다.
- [0206] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은, 예를 들어 승온에서 적합한 진공을 적용함으로써, 용기에의 충전 전에 건조되는 것이 바람직하다. 사용되는 sm(6a) 중의 자유수, 즉 수분 제거제 또는 건조제에 결합되지 않는 물의 함량은, sm의 전체 중량을 기준으로, 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1 중량% 미만이다. 자유수의 함량은 예를 들어 칼 피셔(Karl Fischer) 적정 또는 NMR 분광분석에 의해 정량적으로 구할 수 있다.
- [0207] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)의 충전은 승온에서 30℃ 내지 200℃, 바람직하게는 50℃ 내지 150℃, 특히 바람직하게는 70℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 실시되는 경우가 바람직하다.
- [0208] 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)은 기계적 압력을 통해 및/또는 공기압 또는 진공에 의해 계량 용기로부터 전달되는 것이 바람직하다.
- [0209] 계량 용기로부터 본 발명에 따라 사용되는 sm(6a)의 전달은 승온에서 30℃ 내지 100℃, 바람직하게는 40℃ 내지 100℃, 특히 바람직하게는 50℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 실시되는 것이 바람직하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0210] **실시예**
- [0211] 이하의 실시예는 본 발명을 제한함 없이 본 발명을 예시하는 것이다.
- [0212] 모든 백분율 데이터는 중량을 기준으로 한다. 달리 언급되지 않으면, 모든 조작용 실온(25℃) 및 대기압(1013 bar)에서 실시된다. 장치는 다수의 장비 생산업자에 의해 상업적으로 공급되는 유형의 시판 실험실 장비이다.
- [0213] **실리카(성분 B)의 특성분석을 위한 분석 방법**
- [0214] 메탄올 수
- [0215] 물-메탄올 혼합물에 의한 흡윤능 시험(수중 MeOH의 부피%): 동부피의 실리카 및 물-메탄올을 함께 진탕한다.
- [0216] - 0%의 메탄올로 출발
- [0217] - 비흡윤의 경우 실리카의 적어도 일부가 부유한다: MeOH의 비율을 5 부피% 증가시킨 혼합물이 사용된다.
- [0218] - 흡윤의 경우 실리카의 전체 부피가 가라앉는다: 수중 MeOH의 비율(부피%)이 메탄올 수를 제공한다.
- [0219] 탄소 함량(C의 %)
- [0220] 탄소 원소 분석은 DIN ISO 10694에 따라 Eltra GmbH사(D-41469 Neuss)의 CS-530 원소 분석기를 이용하여 실시하였다.
- [0221] 잔존 실란올 함량
- [0222] 잔존 실란올 함량은 문헌(G.W. Sears et al. Analytical Chemistry 1956, 28, 1981ff)에 따라 물 및 메탄올의 1:1 혼합물에 현탁된 실리카의 산-염기 적정에 의해 구하였다. 적정은 등전점 위 및 실리카의 용해 pH 범위 아래의 영역에서 실시되었다. 따라서, 잔존 실리카 함량(%)은 이하의 식으로부터 계산할 수 있다:
- [0223]  $SiOH = SiOH(실릴)/SiOH(친수) 100\%$
- [0224] 상기 식에서,
- [0225] SiOH(친수): 비처리 실리카의 적정으로부터의 적정 부피
- [0226] SiOH(실릴): 실릴화된 실리카의 적정으로부터의 적정 부피
- [0227] DBP 수
- [0228] 디부틸 프탈레이트 흡수를 Karlsruhe에 소재하는 Haake사의 RHEOCORD 90으로 측정한다. 이를 위하여, 12 g ± 0.001 g의 이산화규소 분말을 커버로 밀봉한 혼련 챔버에 넣고, 규정된 0.0667 ml/s의 계량 속도로 커버의 구멍을 통해 챔버내로 디부틸 프탈레이트를 계량해 넣는다. 혼련기는 분당 125 회전의 모터 회전 속도로 운전된다.

최대 토크에 도달하면, 혼련기 및 DBP 계량은 자동적으로 꺼진다. 소모된 DBP의 양 및 입자의 유입량을 이용하여 다음과 같이 DBP 흡수를 계산한다: DBP 수(g/100 g) = (소모된 DBP의 양(g)/분말의 유입 중량(g)) × 100.

[0229] **레올로지 측정**

[0230] 달리 언급하지 않는 한, 70°C에서 Anton Paar사의 MCR 302 공기 보유 레오미터에서 모든 측정을 행하였다. 300 μm의 갭폭을 갖는 플레이트-온-플레이트 구조(직경 25 mm)로 측정을 행하였다. 플레이트가 닫히면 스페츨라로 과량의 샘플 재료를 제거("트리밍")하여 시험용 갭을 얻었다. 실제 프로파일을 측정하기 전에, 시험을 위한 위치에 플레이트의 잠금 및 샘플 적용에서 유래하는 레올로지 이력을 제거하기 위하여 샘플에 소정의 프리-전단(pre-shear)을 가하였다. 프리-전단은 전단 속도 100 s<sup>-1</sup>에서 60초의 전단 단계 및 이어서 300초의 최소 전단 단계를 포함하였다.

[0231] 전단 점도는, 각 경우 120초 동안 1 s<sup>-1</sup>, 10 s<sup>-1</sup> 및 100 s<sup>-1</sup>의 일정한 전단 속도에서 샘플을 전단시키는 단계적 프로파일로서 공지된 것로부터 구하였다. 측정점 지속시간은 여기서 12초(1 s<sup>-1</sup>) 및 10초(10 s<sup>-1</sup>, 100 s<sup>-1</sup>)였고, 블록의 최종 4 데이터 점의 평균을 취하여 전단 점도를 얻었다.

[0232] 0.01~100의 변형 범위로 제어된 변형에 의해 변형 폭을 증가시키면서 10 rad/s의 일정한 각 진동수에서 샘플에 하중을 부가하는 동적 변형으로부터 손실 계수(tan δ), 임계 전단 응력(τ<sub>crit</sub>) 및 저장 탄성률(G')의 평탄부 값을 얻었다. 측정점 지속시간은 디케이드(decade)당 4 측정점으로 30초였다. 여기서 저장 탄성률(G')의 평탄부 값은 데이터 점 2~7의 평균인데, 단, 이들은 선형-점탄성 범위 내에 있다. 즉, 변형 또는 전단 응력에 대한 의존성을 나타내지 않는다.

[0233] 손실 계수(tan δ)에 대해 선택된 값은 제4 측정점에서의 값이었다.

[0234] sm의 응고 온도(T<sub>S</sub>)는 동적 전단 응력하의 온도 소인 실험으로부터 얻었다. 단계식으로 여기서는 70°C로부터 20°C까지 1.5 K/분의 냉각 속도로 샘플을 냉각하였다. 샘플은 여기서 0.1%의 일정한 변형율로 10 Hz의 일정한 주파수에서 응력을 받았다. 측정점 지속시간은 0.067분이었다. 이것은 각 경우 온도(T)의 함수로서 저장 탄성률 G'(T), 손실 탄성률 G''(T) 및 복합 점도 |η\*|(T)를 제공한다. T에 대한 |η\*|(T)의 플롯은 시그모이드 곡선을 제공한다. 볼츠만 시그모이드 함수를 이용하여 곡선의 기울기 및 응고 온도(T<sub>S</sub>)를 다음과 같이 곡선으로부터 구하였다:

[0235] 볼츠만 시그모이드 함수는 여기서 이하의 형태를 가진다:

$$|\eta|^*(T) = \frac{|\eta|^*_{max} - |\eta|^*_{min}}{1 + e^{(T - T_0)/dT}} - |\eta|^*_{min}$$

[0236] [0237] "|η\*|(T)"는 시간의 함수로서의 복합 점도의 크기이고, |η\*|<sub>max</sub>는 저온에서 복합 점도의 크기의 평탄부 값이며, |η\*|<sub>min</sub>은 고온에서 복합 점도의 크기의 평탄부 값이고, T는 온도(°C)이며, T<sub>0</sub>는 변곡점으로서 여기서는 응고 온도(T<sub>S</sub>)(°C)로서 정의되고, dT는 곡선의 기울기를 나타내는 증감 파라미터이다. 소프트웨어 ORIGIN 2016G를 이용하여 측정된 값에 함수를 피팅하였다. 사용된 반복 알고리즘은 소프트웨어-실행 Levenberg Marquardt 알고리즘이었다. 피팅 과정은 피트가 수렴되고 1 x 10<sup>-9</sup>의 카이제곱 값이 달성되자마자 자동으로 종료되었다. 평탄부 값 |η\*|<sub>max</sub> 및 |η\*|<sub>min</sub>은 처음 10 측정값 및 마지막 10 측정값을 평균함으로써 측정된 값으로 구해졌고 곡선 피팅의 상황에서 고정되었다. 파라미터 T<sub>0</sub> 및 dT는 반복에 대해 자유로웠다.

[0238] **3D 프린터:** 본 발명 방법의 실시에는, 적층 조형 시스템으로서, 본 시험을 위해 변경 및 적절히 개조된 독일 RepRap GmbH사의 NEO 3D 프린터를 사용하였다. 예컨대 본 발명에 따라 사용되는 sm과 같이, 비교적 고점도의 것에서부터 자립형 페이스트인 것에 이르는 조성물을 액적 형태로 퇴적시킬 수 있기 위하여, 원래 NEO 3D 프린터에 설치된 열가소성 필라멘트 계량 유닛을 오퍼핑에 소재하는 Vermes Microdispensing GmbH사의 분사 노즐로 대체하였다.

[0239] NEO 프린터는 분사 노즐의 설치를 위한 표준으로서 장비되어 있지 않기 때문에 변형되었다. Vermes 분사 노즐의 시작-정지 신호(트리거 신호)가 프린터의 G-코드 제어 시스템에 의해 가동되도록, Vermes 분사 노즐을 프린터 제어 시스템에 넣었다. 이 목적에서, 특정 신호를 G-코드 제어 시스템에 저장하였다. 따라서, 컴퓨터의 G-코드

제어 시스템은 분사 노즐 온-오프(계량의 시작 및 정지)만을 스위칭하였다. 시작-정지 신호의 전달을 위해, NEO 프린터의 원래 설치된 필라멘트 가열 노즐의 가열 케이블을 분리하여 Vermes 노즐에 연결하였다.

[0240] Vermes 분사 노즐의 다른 계량 파라미터(계량 빈도, 상승, 하강 등)를 MDC 3200+ 미세분배 제어 유닛에 의하여 조절하였다.

[0241] 3D 프린터를 컴퓨터에 의해 제어하였다. 3D 프린터의 소프트웨어 제어 시스템 및 제어 신호 인터페이스 (Repitier-Host 소프트웨어)는 세 공간 방향으로의 계량 노즐의 움직임 뿐만 아니라 액적 퇴적 신호를 제어할 수 있도록 변경되었다. NEO 3D 프린터의 최대 변위 속도는 0.3 m/s이다.

[0242] **계량 시스템:** 사용된 sm 조성물 또는 방사선-가교결합 실리콘-엘라스토머 구조 재료를 위한 계량 시스템은, 이하의 부품을 갖는 완전한 시스템으로 이루어진, Vermes Microdispensing GmbH사의 MDV 3200 A 미세분배 계량 시스템이었다: a) 그 상측에 3~8 bar의 압축 공기가 인가되는, Luer-taper 카트리지가용 연결 시스템을 가진 MDV 3200 A 노즐 유닛(어댑터가 있는 가요성 관), b) 좌측에 Vermes MDH-230tfl 보조 노즐 가열 시스템, c) 핫멜트 카트리지의 고정을 위한 MCH 압축 공기 릴리프, MHC 3002 미세분배 가열 컨트롤러 및 MCH-230tg 가열 케이블을 갖는 MCH30-230 카트리지가 히팅 d) MDC 3200+ 미세분배 제어 유닛, 이것은 PC 제어 시스템에 연결되고 또한 케이블의 이동을 통해 노즐에 연결되어, 분사를 위한 계량 파라미터(상승, 하강, 개방 시간, 바늘 인양, 지연, 펄스 없음, 히터, 노즐, 거리, 복셀 직경, 카트리지에서 유입 공기 압력)를 조절할 수 있었다. 직경이 50, 100, 150 및 200  $\mu\text{m}$ 인 노즐을 이용할 수 있다. 따라서, 가교결합된 sfm(6b) 및 기관 상의 임의의 원하는 xyz 위치에 나노리터 범위의 sm(6a) 미세 액적을 정확하게 배치하는 것이 가능하다. 개별 실시예에 달리 언급되지 않는 한, 200  $\mu\text{m}$  노즐(노즐 인서트 N11-200)을 Vermes 밸브에 표준 노즐 인서트로서 설치하였다.

[0243] sm 조성물(6b)에 사용되는 저장 용기(4a)를 30 ml Luer-taper 카트리지에 수직으로 배치하고, 누액을 방지하는 나사산에 의하여 분배 노즐에 연결하고; 카트리지에 압축 공기를 인가하였다.

[0244] 변형된 NEO 3D 프린트 및 Vermes 계량 시스템은 PC 및 Simplify 3D 오픈-소스 소프트웨어에 의하여 제어되었다.

[0245] **방사선원:**

[0246] **Osram UV 램프를 갖는 UV 챔버**

[0247] 부품의 sfm(6b)의 가교결합을 위한 오프라인 UV 조사를 위해, 반사성 내부 피니시 및 이하의 외부 치수를 갖는 UV 조사 챔버를 사용하였다:

[0248] 길이 50 cm

[0249] 높이 19 cm

[0250] 폭 33 cm

[0251] 형광 UV 램프와 기관 사이의 거리는 15 cm였다.

[0252] 방사선원: 254 nm의 파장을 갖는 Osram Puritec HNS L 36 W 2G11, 36 와트의 전원을 구비한 UV 램프, 독일 86167 아우그스부르크 슈타이네르네 푸르트 62 소재의 오스람 게엠베하(Osram GmbH).

[0253] **sm 조성물 및 sfm 조성물의 컨디셔닝:** 3D 프린트에서의 사용 전에, 100 g의 조성물을 개방된 PE 자에 3시간 동안 10 mbar 및 실온(= 25°C)에서 진공 건조기 안에 보관함으로써, 사용되는 sfm 조성물을 전부 액화하였다. 이어서, 공기를 배제한 조건하에, 조성물을 바요넷(bayonet seal) 씌울 구비한 30 ml의 카트리지에 넣고 적절한 크기의 이젝터 피스톤(플라스틱으로 제조)으로 밀봉하였다. 이어서, Luer-taper 나사산을 하향으로 하여 액체의 누출을 방지하고 3~8 bar에서 압축 공기가 카트리지의 피스톤 상측에 인가되도록, Luer-taper 카트리지를 Vermes 계량 밸브의 수직 카트리지 홀더 안에 나사고정하였는데, 카트리지 내에 위치하는 이젝터 피스톤은 임의의 기포 없이 미리 배기된 조성물 안으로 압축 공기가 통과하는 것을 방지한다.

[0254] sm 조성물을 70°C에서 밤새 질소 퍼징 건조 캐비닛에서 용융시키고, 카트리지에 채우고, 고온에서 5분 동안 2000 rpm에서 원심분리하여 탈기하였다. 이어서, Luer 록 카트리지를 록 나사가 하향인 Vermes 계량 밸브의 수직 카트리지 히팅 안에 액밀 나사고정하고 카트리지 상면에서 압력 플런저를 3~8 bar의 압축 공기에 노출시켰는데, 카트리지 내에 존재하는 방출 플런저는, 사전에 원심분리되어 기포가 방출된 조성물 안으로 압축 공기가 들어가는 것을 방지한다. 카트리지는 프린팅 조작의 개시 전에 적어도 30분 동안 표적 온도로 온도 제어되었다.

[0255] **실시예 1 (E1):**

[0256] 평균 물질량(Mn)이 600 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 600, 융점: 17°C) 237.5 g 및 평균 물질량(Mn)이 8000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 8000, 융점: 55°C) 237.5 g의 혼합물을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 25.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 70°C에서 1.0 시간 동안 진공내 800 rpm에서 분산시켰다. 이로써 맑은 겔이 얻어졌는데, 이 겔은 60°C 미만의 온도에서 응고하여 백색 조성물을 제공하며 이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

[0257] **실시예 2 (E2):**

[0258] 평균 물질량(Mn)이 600 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 600, 융점: 17°C) 356.2 g 및 평균 물질량(Mn)이 8000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 8000, 융점: 55°C) 118.8 g의 혼합물을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 25.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 70°C에서 1.0 시간 동안 진공내 800 rpm에서 분산시켰다. 이로써 맑은 겔이 얻어졌는데, 이 겔은 60°C 미만의 온도에서 응고하여 백색 조성물을 제공하며 이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

[0259] **실시예 3 (E3):**

[0260] 평균 물질량(Mn)이 600 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 600, 융점: 17°C) 356.2 g 및 평균 물질량(Mn)이 20000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 20000, 융점: 57°C) 118.8 g의 혼합물을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 25.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 70°C에서 1.0 시간 동안 진공내 800 rpm에서 분산시켰다. 이로써 맑은 겔이 얻어졌는데, 이 겔은 60°C 미만의 온도에서 응고하여 백색 조성물을 제공하며 이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

[0261] **실시예 4 (E4):**

[0262] 평균 물질량(Mn)이 600 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 600, 융점: 17°C) 234.5 g 및 평균 물질량(Mn)이 20000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 20000, 융점: 57°C) 234.5 g의 혼합물을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 25.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 70°C에서 1.0 시간 동안 진공내 800 rpm에서 분산시켰다. 이로써 맑은 겔이 얻어졌는데, 이 겔은 60°C 미만의 온도에서 응고하여 백색 조성물을 제공하며 이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

[0263] **실시예 5 (E5):**

[0264] 평균 물질량(Mn)이 600 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 600, 융점: 17°C) 234.5 g 및 평균 물질량(Mn)이 4000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 4000, 융점: 53°C) 234.5 g의 혼합물을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 25.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 70°C에서 1.0 시간 동안 진공내 800 rpm에서 분산시켰다. 이로써 맑은 겔이 얻어졌는데, 이 겔은 60°C 미만의 온도에서 응고하여 백색 조성물을 제공하며 이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

[0265] **실시예 6 (E6):**

[0266] 평균 물질량(Mn)이 600 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 600, 융점: 17°C) 350.7 g 및 평균 물질량(Mn)이 20000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 20000, 융점: 57°C) 117.3 g의 혼합물을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 20.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 70°C에서 1.0 시간 동안 진공내 800 rpm에서 분산시켰다. 이로써 맑은 겔이 얻어졌는데, 이 겔은 60°C 미만의 온도에서 응고하여 백색 조성물을 제공하며

이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

[0267] **실시예 7 (E7):**

[0268] 평균 물질량(Mn)이 600 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 600, 융점: 17°C) 344.0 g 및 평균 물질량(Mn)이 20000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 20000, 융점: 57°C) 114.5 g의 혼합물을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 30.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 70°C에서 1.0 시간 동안 진공내 800 rpm에서 분산시켰다. 이로써 맑은 겔이 얻어졌는데, 이 겔은 60°C 미만의 온도에서 응고하여 백색 조성물을 제공하며 이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

[0269] **실시예 8 (E8):**

[0270] 평균 물질량(Mn)이 400 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 400, 융점: 4°C) 348.0 g 및 평균 물질량(Mn)이 20000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 20000, 융점: 57°C) 116.0 g의 혼합물을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 25.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 70°C에서 1.0 시간 동안 진공내 800 rpm에서 분산시켰다. 이로써 맑은 겔이 얻어졌는데, 이 겔은 60°C 미만의 온도에서 응고하여 백색 조성물을 제공하며 이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

[0271] **실시예 9 (E9):**

[0272] 평균 물질량(Mn)이 400 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 400, 융점: -41°C) 348.0 g 및 평균 물질량(Mn)이 20000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 20000, 융점: 57°C) 116.0 g의 혼합물을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 25.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 70°C에서 1.0 시간 동안 진공내 800 rpm에서 분산시켰다. 이로써 맑은 겔이 얻어졌는데, 이 겔은 60°C 미만의 온도에서 응고하여 백색 조성물을 제공하며 이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

[0273] **실시예 10 (E10; 본 발명에 따르지 않음):**

[0274] 평균 물질량(Mn)이 600 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 600, 융점: 17°C) 118.5 g 및 평균 물질량(Mn)이 8000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 8000, 융점: 55°C) 356.2 g의 혼합물을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 25.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 진공하에 70°C에서 1.0 시간 동안 800 rpm에서 분산시켰다. 60°C 미만의 온도에서 백색 조성물로 응고하는 맑은 겔이 얻어졌으며, 이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

[0275] **실시예 11 (E10; 본 발명에 따르지 않음):**

[0276] 평균 물질량(Mn)이 8000 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜(PEG 8000, 융점: 55°C) 475.0 g을 패들 용해기(용해기 디스크 직경 60 mm)를 구비한 PC Laborsystem GmbH사의 실험실 혼합기내 초기 장입물로서 사용하였고, 25.0 g의 HDK® H18 소수성 발연 실리카(Wacker Chemie AG사로부터 입수 가능; 분석 데이터에 대해서는 표 1 참조)를 70°C의 온도에서 약 1 시간에 걸쳐 교반하면서 일부분씩 첨가하였다. 이어서 혼합물을 진공하에 70°C에서 1.0 시간 동안 800 rpm에서 분산시켰다. 60°C 미만의 온도에서 백색 조성물로 응고하는 맑은 겔이 얻어졌으며, 이에 대한 분석 데이터는 표 2에 기재되어 있다.

표 1

	HDK® H18
메탄올 수	74
탄소	4.8
DBT 수 (g / 100 g)	165
잔존 SiOH (nm <sup>-1</sup> )	0.36

[0277]

표 2

점도 1 s <sup>-1</sup> (Pa·s)	점도 100 s <sup>-1</sup> (Pa·s)	T <sub>g</sub> (°C)	DT	G (Pa)	tan δ	T <sub>g,HT</sub> (1/a)
78.2	2	37.0	0.467	811.3	0.117	69.6
61.8	1.2	26.0	0.690	814.4	0.101	48.5
65.1	1.9	41.3	0.630	645.2	0.128	58.9
110.3	5.8	46.5	0.360	925	0.25	131.1
71.1	1.3	31.4	0.544	802.7	0.092	57.2
48.2	1.6	41.4	0.675	379.1	0.173	63.2
164.3	3.4	40.0	0.613	2001.6	0.094	164
130.2	2.8	41.1	0.505	1295.7	0.07	127
38.1	1.1	43.9	0.515	590.2	0.145	71.6
127	3.5	42.8	0.267	1177.9	0.13	110.1
152.3	4.4	48.0	0.453	855.1	0.221	189.6

[0278]

[0279] 분사 실시예 J1: 표 3에 나타낸 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E1을 면적 25×75 mm의 유리 샘플 슬라이드 상에 액적 형태로 퇴적시켜, 벽 두께 700 μm 및 에지 길이 15 mm 및 높이 10 mm를 갖는 직사각형 스파이럴을 얻었다. sm 용융물의 레올로지 특성은 우수한 치수 안정성 및 퇴적된 형상의 구현 정확성을 제공할 수 있다. 수축에 의해 야기되는 유리판의 이동이 없는 안정한 성형체가 얻어졌다(도 2 참조).

[0280] 분사 실시예 J2: 표 3에 나타낸 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E2를 퇴적시켰다. 수축으로 인한 유리판의 이동 없이 안정한 성형체가 J1과 유사한 방식으로 획득되었다.

[0281] 분사 실시예 J3: 표 3에 나타낸 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E3를 퇴적시켰다. 수축으로 인한 유리판의 이

동 없이 안정한 성형체가 J1과 유사한 방식으로 획득되었다.

- [0282] **분사 실시예 J4:** 표 3에 나타난 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E4를 퇴적시켰다. 수축으로 인한 유리판의 이동 없이 안정한 성형체가 J1과 유사한 방식으로 획득되었다.
- [0283] **분사 실시예 J5:** 표 3에 나타난 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E5를 퇴적시켰다. 수축으로 인한 유리판의 이동 없이 안정한 성형체가 J1과 유사한 방식으로 획득되었다.
- [0284] **분사 실시예 J6:** 표 3에 나타난 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E6를 퇴적시켰다. 수축으로 인한 유리판의 이동 없이 안정한 성형체가 J1과 유사한 방식으로 획득되었다.
- [0285] **분사 실시예 J7:** 표 3에 나타난 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E7를 퇴적시켰다. 수축으로 인한 유리판의 이동 없이 안정한 성형체가 J1과 유사한 방식으로 획득되었다.
- [0286] **분사 실시예 J8:** 표 3에 나타난 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E8를 퇴적시켰다. 수축으로 인한 유리판의 이동 없이 안정한 성형체가 J1과 유사한 방식으로 획득되었다.
- [0287] **분사 실시예 J9:** 표 3에 나타난 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E9를 퇴적시켰다. 수축으로 인한 유리판의 이동 없이 안정한 성형체가 J1과 유사한 방식으로 획득되었다.
- [0288] **분사 실시예 J10 (본 발명에 따르지 않음):** 표 3에 나타난 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E10을 퇴적시켰다. 수축으로 인한 유리판의 이동과 더불어 안정한 성형체가 획득되었다(도 3 참조).
- [0289] **분사 실시예 J11 (본 발명에 따르지 않음):** 표 3에 나타난 분사 노즐 파라미터를 이용하여, E11을 퇴적시켰다. 수축으로 인한 유리판의 이동과 더불어 안정한 성형체가 J9와 유사한 방식으로 획득되었다.
- [0290] **분사 실시예 J12:** 표 4에 나타난 분사 노즐 파라미터, SEMICOSIL® 810 UV 1K, UV광 유도 부가 가교결합을 이용하여, 약 310 000 mPa.s의 점도( $0.5 \text{ s}^{-1}$ 에서) 및 Shore A 가황물 경도 40를 갖는 판투명 실리콘 고무 조성물(WACKER CHEMIE AG사로부터 입수가 가능)을 면적  $25 \times 75 \text{ mm}$ 의 유리 샘플 슬라이드 상에 액적 형태로 퇴적시켜 벽 두께 2 mm 및 예지 길이 15 mm 및 높이 3.5 mm를 갖는 직사각형 스파이럴을 얻었다. 스파이럴을 본 섹션에 언급된 가교결합 파라미터에 따라 상기 개시한 오프라인 UV 챔버에서 가교결합시켰다. 노즐 헤드 및, 각각, 공급 라인의 세정 및 카트리지의 교체 후, 지지 재료 E3을 스파이럴의 캐비티 안으로 분사하였다(분사 노즐 파라미터에 대해서는 표 4 참조). 노즐 헤드 및, 각각, 공급 라인의 추가 세정 및 S-M 카트리지를 SEMICOSIL® 810 UV 1K 카트리지로 교체한 후, 두께 1.5 mm의 커버를 스파이럴 상에 인쇄하고, 상기 개시한 바와 같이 가교결합을 실시하고, 세정을 위해 물을 사용하여 지지 재료를 제거하였다. 도 4는 획득된 성형체를 도시한 것이다.

표 3

	실시예 J1	실시예 J2	실시예 J3	실시예 J4	실시예 J5	실시예 J6	실시예 J7	실시예 J8	실시예 J9	실시예 J10	실시예 J11
노즐 직경 (µm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
상승 (ms) :	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4
하강 (ms) :	0.4	0.5	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4
개방 시간 (ms) :	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5
바늘 인양 (%) :	70	70	70	100	60	100	100	70	60	100	100
지연 (ms)	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38
카트리지 가열 (°C)	60	52	55	70	50	55	55	55	62	55	70
노즐 가열 (°C) :	60	52	55	70	50	55	55	55	62	55	70
카트리지 유입 압력 (bar)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
복셀 직경 (µm)	610	716	659	537	628	750	655	674	651	574	759
수축	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	있음



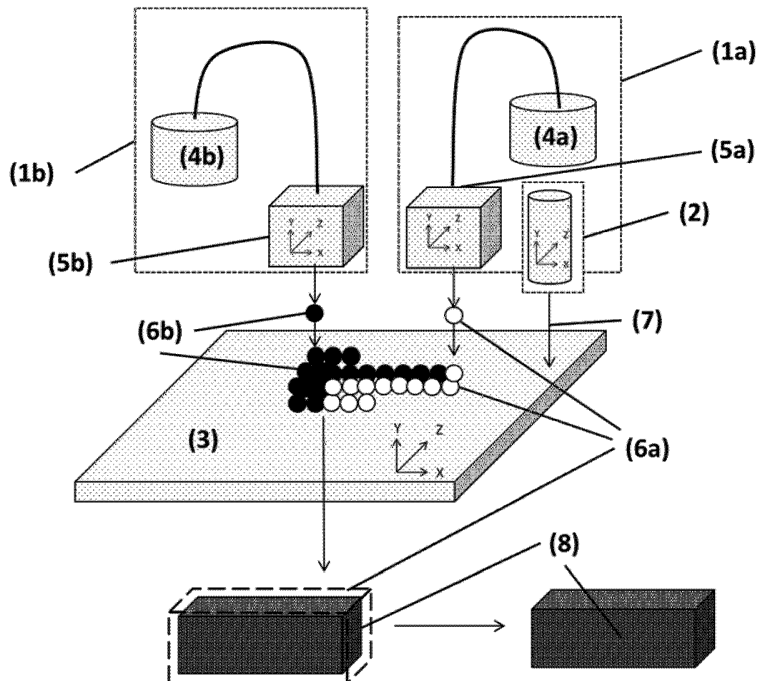
표 4

실시에 J12		
	실리콘 조성물	지지 재료 E3
노즐 직경 (μm)	200	200
상승 (ms) :	0.3	0.4
하강 (ms) :	0.1	0.4
개방 시간 (ms) :	15	0.5
바늘 인양 (%) :	100	90
지연 (ms)	25	38
노즐 가열 (°C) :	40	55
카트리지 가열 (°C)	-	55
카트리지 유입 압력 (bar)	3.0	4
복셀 직경 (μm)	700	700

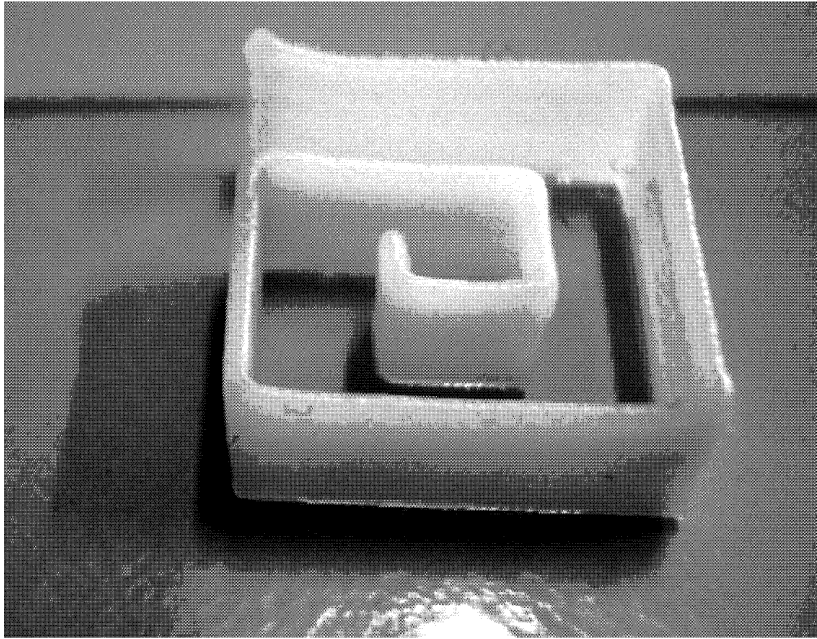
[0292]

도면

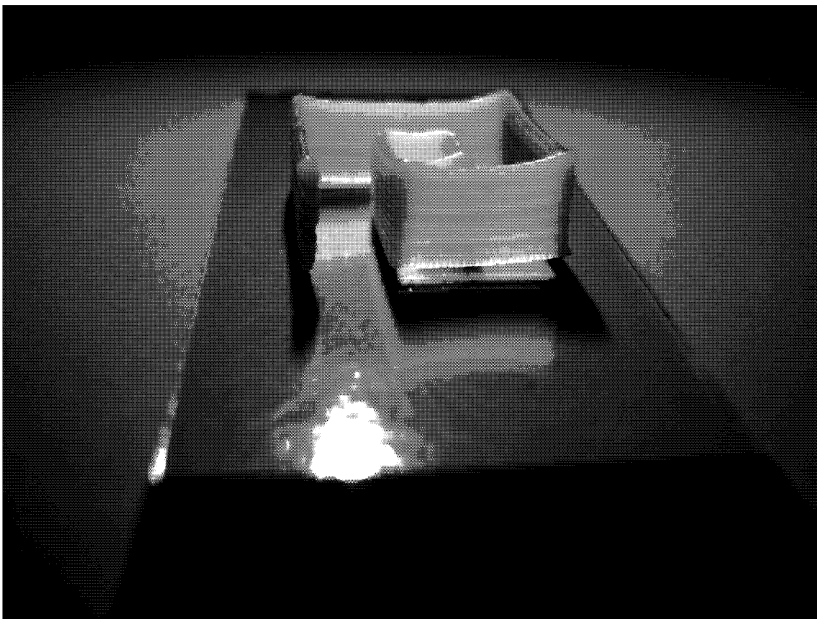
도면1



도면2



도면3



도면4

