



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0093315
(43) 공개일자 2017년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G21F 1/10 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G21F 1/10 (2013.01)
C08K 3/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0014466
(22) 출원일자 2016년02월04일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
신관우
서울특별시 강남구 선릉로 221 (도곡동, 도곡렉슬아파트) 402동 1201호
조대형
경기도 고양시 일산서구 대산로 164, 207동 103호 (주엽동, 문촌마을2단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
윤대웅, 공병욱

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 방사선 차폐재 제조용 조성물

(57) 요약

본 발명은 방사선 차폐재 제조용 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 상기 방사선 차폐재 제조용 조성물은 3D 프린터를 이용하여 방사선 차폐의 입체 구조물을 출력할 수 있다. 이러한 본 발명의 방사선 차폐재 제조용 조성물은 3D 프린팅 방식을 이용하여 다양한 형태로 제작할 수 있어, 다양한 수요를 충족시킬 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 67/04 (2013.01)
C08J 2300/22 (2013.01)

(72) 발명자

홍광표

대전광역시 유성구 어은로 57 119동 1005호 (어은동, 한빛아파트)

권오선

경기도 성남시 분당구 내정로 165번길 35 (수내동, 양지마을한양아파트 510동 1008호)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-00177539
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	(재)한국연구재단
연구사업명	도약연구과제
연구과제명	인공세포 구조 및 기능모사연구
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2011.05.01 ~ 2016.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2013M2A2A6043677
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	(재)한국연구재단
연구사업명	방사선융합기술개발
연구과제명	방사선 기반 바이오시료 검출용 모듈형디지털 종이 유체칩 기술 개발
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2013.07.16 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 방사선 차폐 나노입자 및 (b) 열가소성(thermoplastic) 고분자를 포함하는 방사선 차폐재 제조용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 방사선은 α 선, β 선, X-선, 중성자선(neutron rays) 또는 γ 선인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 방사선은 중성자선인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 방사선 차폐 나노입자는 가돌리늄(Gd), 붕소(B), 은(Ag), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 디스프로슘(Dy) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나, 또는, 이의 탄화물, 산화물 또는 질화물, 또는 붕화금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 방사선 차폐 나노입자는 가돌리늄, 가돌리늄의 탄화물, 산화물 또는 질화물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 방사선 차폐 나노입자는 가돌리늄 산화물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 방사선 차폐 나노입자는 방사선 차폐 필라멘트 제조용 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 조성.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 고분자는 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에스테르(polyester), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아미드(polyamide), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리유산(polylactic acid), 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride), 폴리우레탄(polyurethanes), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 폴리에테르이미드(polyetherimide) 및 폴리알킬렌 글리콜(polyalkylene glycols)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나

이상의 열가소성 고분자인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 열가소성 고분자는 폴리카프로락톤인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 방사선 차폐재 제조용 조성물은 3D 프린팅 방식의 필라멘트(filament)로 적용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

다음의 단계를 포함하는 방사선 차폐재 제조용 조성물의 제조방법:

- (a) 열가소성(thermoplastic) 고분자 펠렛의 표면에 방사선 차폐 나노입자를 코팅하는 단계; 및
- (b) 상기 단계 (a)의 결과물을 사출하여 방사선 차폐재 제조용 조성물을 제조하는 단계.

청구항 12

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 방사선 차폐재 제조용 조성물을 포함하는 방사선 차폐 필라멘트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방사선 차폐재 제조용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 3D 프린팅 기술은 CAD를 이용하여 제작하고자 하는 3차원 구조물을 설계한 후, 이를 출력하는 기술을 의미한다.

3D 프린팅 기술은 제작 방법 및 소재에 따라 크게 FDM방식과 SLA방식으로 분류된다. 그 중 FDM(Fused Deposition Modeling)은 열가소성 수지를 이용하여 프린터의 노즐 끝에서 수지의 녹는점 이상의 온도를 가해주어 용융시킨 후, 정해진 경로를 따라 분출시키면서 구조물의 최저면으로부터 최고면까지 적층시켜 원하는 형태의 구조물을 제작하는 방식이다. 이러한 FDM 방식의 3D 프린팅에 사용되는 소재는 필라멘트(Filament)라는 재료를 이용한다. 3D 프린팅 필라멘트는 열가소성 수지(Thermoplastics)를 일정한 크기의 단면을 갖는 긴 와이어로 제작하여 3D 프린터에 주입하기 용이하게 만들어졌다. 일정한 속도로 노즐에 주입하면 노즐 끝에서 필라멘트가 용융되고, 주입되는 압력에 의하여 분출되면서 구조물을 형성할 수 있게 한다.

[0004] 기능성 3D 프린팅 필라멘트를 제작하기 위하여 고온용융사출(Hot Melt Extrusion, HME) 기술이 이용된다. 고온용융사출 기술은 의약품의 효과를 향상시키기 위하여 고분자 소재와 의약품을 접목시키는 과정에서 1930년대부터 연구되어왔으며 원료의약품을 고분자 소재와 함께 실린더에 넣고 가열하면서 섞어준 뒤 작은 지름의 구멍을 통하여 사출하는 과정을 거친다. 이 과정에서 원료의약품은 고분자 내에 균일하게 분산되고 고분자는 원료의약품의 특성을 함유하게 된다. 이러한 고온용융사출 기술을 응용하여 기타 여러가지 기능성 고분자를 얻을 수 있으며 이는 기능성 3D 프린팅 필라멘트에 직결된다.

[0005] 폴리카프로락톤은 생분해성 고분자 소재로서 약 60℃의 낮은 용융점을 갖고 있어 다른 고분자 소재에 비하여 성형이 쉬운 특징을 가지고 있다. 이러한 특징으로 인하여 시제품을 제작하는데 많이 이용되는 고분자 소재로 3D 프린팅에도 이용되고 있다. 분자식은 $(C_6H_{10}O_2)_n$ 이며 밀도는 1.145/ml (25℃)이다.

[0006] 가돌리늄 산화물(영문명, Gadolinium(III) Oxide, Gadolinia)은 희토류 금속으로서 중성자를 차폐하는 고유의

성질에 따라 MRI 조영제로 널리 쓰이는 물질이다. 백색 무취의 분말 형태로 존재하며 물질량은 362.50 g/mol, 밀도는 7.407 g/cm³ (15℃) 이며 녹는점은 2,420℃로 물에는 녹지 않고 산에 녹는다.

[0008] 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들은 보다 안전한 방법으로 방사선 차폐 구조물을 제조하고자 노력하였다. 그 결과, 방사선 차폐가 가능한 나노입자를 첨가하여 3D 프린터용 필라멘트의 제조함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 방사선 차폐재 제조용 조성물을 제공하는 데 있다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 방사선 차폐재 제조용 조성물의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 방사선 차폐 필라멘트를 제공하는 데 있다.

[0015] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 (a) 방사선 차폐 나노입자 및 (b) 열가소성(thermoplastic) 고분자를 포함하는 방사선 차폐재 제조용 조성물을 제공한다.

[0019] 본 발명자들은 보다 안전한 방법으로 방사선 차폐 구조물을 제조하고자 노력하였다. 그 결과, 방사선 차폐가 가능한 나노입자를 첨가하여 3D 프린터용 필라멘트의 제조함으로써 방사선 차폐재를 제조할 수 있는 3D 프린터용 필라멘트를 제조하였다.

[0021] 본 발명의 방사선 차폐재 제조용 조성물은 3D 프린터에 적용될 수 있는 필라멘트이다.

[0022] 상기 3D 프린터는 설계 데이터에 따라 폴리머(수지), 금속 등의 재료를 가공·적층 방식(Layer-by-layer)으로 쌓아올려 입체물을 제조하는 장비로 적층 방식과 입체물 제조에 활용 가능한 재료에 따라 다양한 기술로 구분할 수 있다. 적층 방식은 압출, 잉크젯 방식의 분사, 광경화, 파우더 소결, 인발, 시트 접합 등으로 구분가능하며, 활용 가능 재료는 폴리머, 금속, 종이, 목재, 식재료 등 매우 다양하다.

[0023] 본 발명의 방사선 차폐재 제조용 조성물은 압출 방식의 3D 프린터에 적용될 수 있다. 본 명세서에서 용어 “압출 방식”은 FDM(Fused Deposition Modeling) 기술로, 필라멘트 형태의 열가소성 물질을 노즐 안에서 녹여 얇은 필름 형태로 출력하는 방식으로 적층하는 3D 프린터의 기술이다. 상기 노즐은 플라스틱을 녹일 수 있을 정도의 고열을 발산하며 플라스틱은 상온에서 경화한다(참조; Journal of the KSME 53(10), 2013.10, 58-64 (7 pages)).

[0024] 본 명세서에서 용어 “방사선”은 방사능을 가진 원자에서 발생하는 빛 또는 물질로, 인체를 투과하면 분자와 공명하여 세포를 파괴하거나 DNA 또는 RNA의 수소결합을 절단하여 유전자를 파괴하거나 변형시킨다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 방사선은 α선, β선, X선, 중성자선(neutron rays) 또는 γ선이다. 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 방사선은 중성자선이다. 본 명세서에서 용어 “중성자선”은 중성자로 구성된 입자(粒子)선이다.

- [0026] 본 발명의 방사선 차폐재 제조용 조성물은 방사선 차폐 나노입자를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 방사선 차폐 나노입자는 가돌리늄(Gd), 붕소(B), 은(Ag), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 디스프로슘(Dy) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나, 또는, 가돌리늄(Gd), 붕소(B), 은(Ag), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 디스프로슘(Dy) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 탄화물, 산화물 또는 질화물, 또는 붕화금속을 포함한다. 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 방사선 차폐 나노입자는 가돌리늄, 가돌리늄의 탄화물, 산화물 또는 질화물이다. 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 방사선 차폐 나노입자는 가돌리늄 산화물이다.
- [0028] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 방사선 차폐 나노입자는 방사선 차폐 필라멘트 제조용 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부이다. 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 방사선 차폐 나노입자는 방사선 차폐 필라멘트 제조용 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 17 중량부, 1 내지 14 중량부, 1 내지 11 중량부, 1 내지 9 중량부, 1.5 내지 9 중량부 또는 2 내지 9 중량부이다.
- [0029] 본 명세서에서 용어 “방사선 차폐 나노입자”는 방사선 차폐 기능을 갖는 금속의 나노입자를 의미한다.
- [0030] 상기 나노 크기의 방사선 차폐 입자는 마이크로 이상의 크기를 가지는 방사선 차폐 물질에 비하여 방사선이 차폐 물질과 충돌하는 확률이 증가하여 우수한 방사선 차폐효과를 나타낸다.
- [0031] 본 발명의 방사선 차폐재 제조용 조성물은 열가소성 고분자를 포함한다.
- [0032] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 열가소성 고분자는 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에스테르(polyester), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아미드(polyamide), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리유산(polylactic acid), 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride), 폴리우레탄(polyurethanes), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 폴리에테르이미드(polyetherimide) 및 폴리알킬렌 글리콜(polyalkylene glycols)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 열가소성 고분자이다. 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 열가소성 고분자는 폴리카프로락톤이다.
- [0034] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 방사선 차폐재 제조용 조성물의 제조방법을 제공한다:
- [0035] (a) 열가소성(thermoplastic) 고분자 펠렛 표면에 방사선 차폐 나노입자를 코팅하는 단계; 및
- [0036] (b) 상기 단계 (a)의 결과물을 사출하여 방사선 차폐재 제조용 조성물을 제조하는 단계.
- [0038] 먼저, 열가소성 고분자 펠렛의 표면에 방사선 차폐 나노입자를 코팅한다.
- [0039] 하기 실시예에 따르면, 방사선 차폐 나노입자를 코팅하기 위하여 파라핀 오일 용액으로 열가소성 고분자 펠렛을 전처리(코팅)한다.
- [0040] 상기 파라핀 용액 외에 실리콘 오일, 식용유, 등 기름 성분이 이용될 수 있다.
- [0041] 다음, 상기 단계 (a)의 결과물을 사출하여 방사선 차폐재 제조용 조성물을 제조한다.
- [0042] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 방법에 의해 제조된 상기 방사선 차폐재 제조용 조성물은 3D 프린팅 방식의 필라멘트(filament)로 적용된다.
- [0044] 본 발명의 방법은 상기 방사선 차폐재 제조용 조성물의 제조방법으로, 상기 방사선 차폐재 제조용 조성물을 구성하는 방사선 차폐 나노입자 및 열가소성 고분자가 동일하므로, 이 둘 사이에 공통된 내용은 본 명세서의 과도한 복잡성을 피하기 위하여, 그 기재 생략한다.
- [0046] 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 방사선 차폐재 제조용 조성물을 포함

하는 방사선 차폐 필라멘트를 제공한다.

[0047] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 방사선 차폐 필라멘트는 3D 프린터용 방사선 차폐 필라멘트이다.

발명의 효과

[0049] 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:

[0050] (a) 본 발명은 방사선 차폐재 제조용 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0051] (b) 본 발명의 방사선 차폐재 제조용 조성물은 3D 프린터를 이용하여 방사선 차폐의 입체 구조물을 출력할 수 있다.

[0052] (c) 본 발명의 방사선 차폐재 제조용 조성물은 3D 프린팅 방식을 이용하여 다양한 형태로 제작할 수 있어, 다양한 수요를 충족시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 중성자 차폐 기능성 3D 필라멘트 제작을 위한 고분자 펠릿(pellet)을 나타낸다.

도 2는 중성자 흡수를 위한 가돌리늄 산화물 분말을 나타낸다.

도 3은 가돌리늄 산화물 분말로 표면을 감싼 고분자 펠릿을 나타낸다.

도 4는 중성자 차폐가 가능한 기능성 3D 필라멘트를 나타낸다.

도 5는 중성자 차폐 기능성 3D 필라멘트의 SEM 사진으로서 표면에 위치하는 가돌리늄 산화물의 존재를 나타낸다.

도 6a 내지 6c는 중성자 차폐 기능성 3D 필라멘트의 SEM 사진(6a)이며 도 6b 및 6c는 도 6a에서 확인한 영역에서 EDS분석 결과로서 필라멘트 표면의 가돌리늄 산화물 함유 비율을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0057] 실시예

[0058] 중성자 차폐가 가능한 기능성 3D 필라멘트의 제조

[0059] 실험재료

[0060] 폴리카프로락톤(Polycaprolactone; PCL; Mw: 80,000)은 Sigma Aldrich(St. Louis, MO)에서 구매하였다.

[0061] 사출하려는 PCL 고분자 펠릿 20 g에 담긴 시험관에 파라핀 오일 20 μ l을 투입하고 교반기를 이용하여 10분 동안 교반하였다. 교반이 종료되면 파라핀 오일은 펠릿의 표면을 완전히 감싸게 된다. 가돌리늄 산화물(Gadolinium Oxide) 분말 500 mg을 시험관에 투입하고 다시 10분 동안 교반하였다. 이 과정을 거치고 나면 펠릿 표면에 부착되어 있는 파라핀 오일이 접착제 역할을 하여 펠릿의 표면을 감싸고 가돌리늄 산화물 분말은 펠릿에 부착하게 된다(도 3). 위의 과정을 거친 펠릿을 사출기(Noztek Pro, Noztek, 영국)에 투입하였다. 사출기의 온도를 고분자의 용융점으로 설정하고 설정한 온도에 도달하면 사출을 시작하였다. 가돌리늄 산화물이 코팅된 고분자가 필라멘트 형태로 사출되었다(도 4). 사출되는 필라멘트의 지름은 사출기의 말단에 위치한 노즐의 지름에 의해 결정된다. 일반적으로 3D 프린팅에 사용하는 필라멘트의 지름은 1.75 mm이며, 본 발명에서도 동일한 지름으로 사출하였다.

[0062] 가돌리늄 산화물의 분포 여부를 살펴보기 위하여 전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 제조한 중성자 차폐 기능성 3D 필라멘트의 표면을 확인하였다(도 5). 표면에 나타나는 하얀색 부분은 가돌리

늄 산화물이 위치한 부분이다. 추가적으로 에너지분석법(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)를 이용하여 필라멘트의 가돌리늄 산화물 비율을 살펴보았다(도 7a 및 7b). 원래 의도한 질량비 5%를 초과한 6% 가량이 측정되었으나 이는 일부 가돌리늄 산화물이 편중되었기 때문으로 보인다.

[0064]

이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



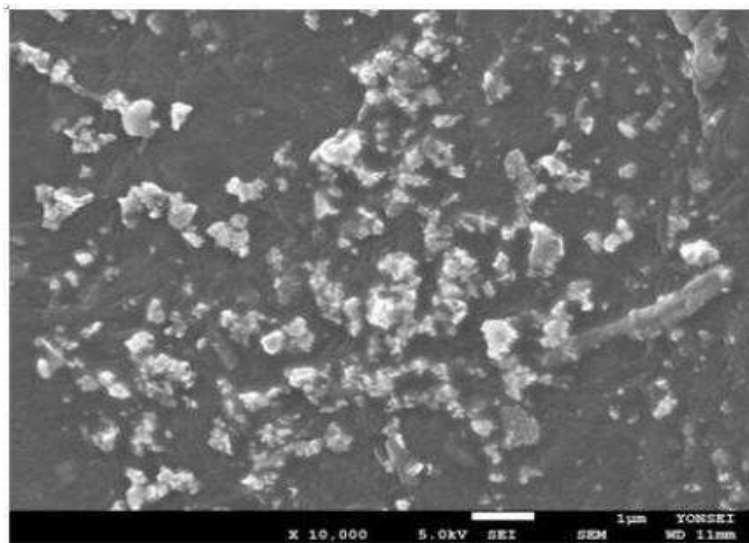
도면3



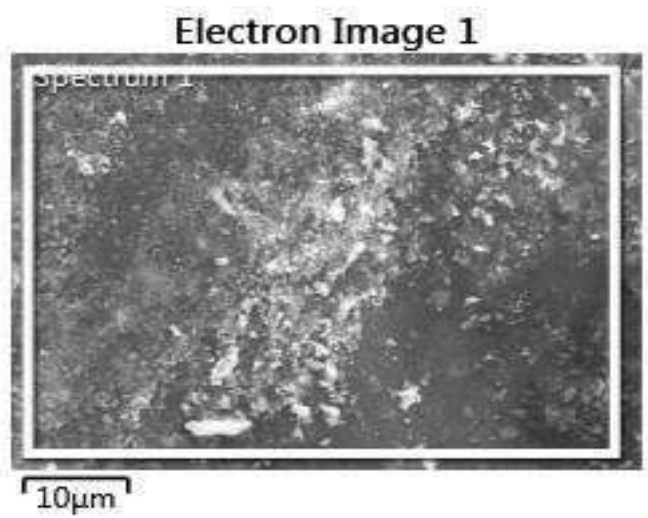
도면4



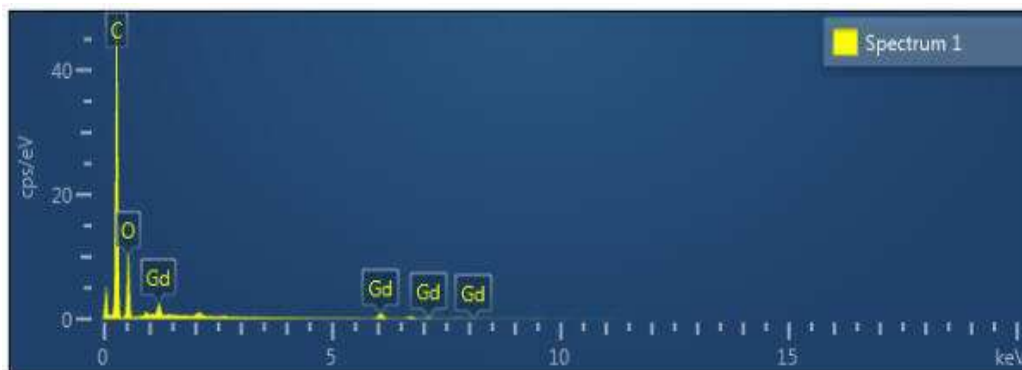
도면5



도면6a



도면6b



도면6c

Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	69.78	0.21	78.91
O	24.23	0.19	20.57
Gd	5.99	0.14	0.52
Total	100.00		100.00