

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 11월 2일 (02.11.2017)

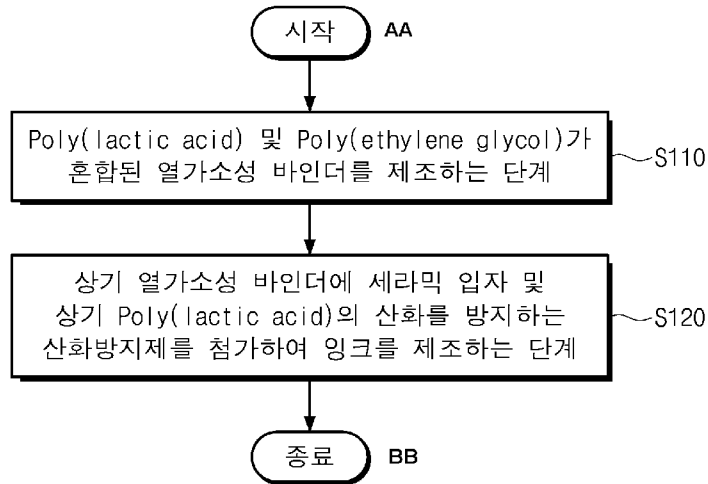


(10) 국제공개번호
WO 2017/188550 A1

- (51) 국제특허분류: *C09D 11/10* (2006.01) *B29C 67/00* (2006.01)
C09D 11/106 (2014.01) *B33Y 70/00* (2015.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015009
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 21일 (21.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0051926 2016년 4월 28일 (28.04.2016) KR
10-2016-0146351 2016년 11월 4일 (04.11.2016) KR
- (71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU(INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 백운규 (PAIK, Ungyu); 06289 서울시 강남구 선릉로 120 14-402, Seoul (KR). 윤희성 (YOON, Heesung); 37637 경상북도 포항시 북구 우창동로 76 103-1004, Gyeongsangbuk-do (KR). 최정현 (CHOI, Junghyun); 16910 경기도 용인시 기흥구 마북로 124-9 113-1701, Gyeonggi-do (KR). 선세호 (SUN, Seho); 13542 경기도 성남시 분당구 관교원로 186 401-301, Gyeonggi-do (KR). 김주현 (KIM, Joohyun); 01200 서울시 강북구 삼양로19길 25 206-101, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 박상열 (PARK, Sangyoul); 08506 서울시 금천구 가산디지털2로 98 1-315, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

(54) Title: BINDER COMPOSITE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 바인더 복합물 및 그 제조 방법



S110 ... Step of preparing thermoplastic binder in which poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol) are mixed
 S120 ... Step of preparing ink by adding, to thermoplastic binder, ceramic particles and antioxidant preventing oxidation of poly(lactic acid)
 AA ... Start
 BB ... End

(57) Abstract: A method for preparing a binder composite is provided. The method for preparing a binder composite comprises the steps of: preparing a thermoplastic binder in which poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol) are mixed; and preparing an ink by adding, to the thermoplastic binder, ceramic particles and an antioxidant preventing the oxidation of the poly(lactic acid).

(57) 요약서: 바인더 복합물의 제조 방법이 제공된다. 상기 바인더 복합물의 제조 방법은, Poly(lactic acid) 및 Poly(ethylene glycol)가 혼합된 열가소성 바인더를 제조하는 단계 및 상기 열가소성 바인더에 세라믹 입자 및 Poly(lactic acid)의 산화를 방지하는 산화 방지제를 첨가하여 잉크를 제조하는 단계를 포함한다.



WO 2017/188550 A1

ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 바인더 복합물 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 바인더 복합물 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, PLA 및 PEG가 혼합된 열가소성 바인더, 세라믹 입자 및 산화 방지제를 포함하는 바인더 복합물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 3차원 프린팅 기술은, 프린팅 방식에 따라, 열가소성 수지를 압출하여 출력하는 FDM(Fused deposition modeling), 광경화성 수지에 빛을 조사하여 경화시키는 SLA(Stereolithography) 및 플라스틱, 세라믹, 금속, 또는 유리 등의 분말 재료에 직접적으로 레이저를 조사하여, 용융된 분말 재료를 조형하는 SLS(Selective laser sintering) 방식으로 분류된다.
- [3] 현재 3차원 프린팅의 재료로 가장 보편적으로 사용되는 플라스틱은 비용이 저렴하고 가공성이 우수한 반면, 플라스틱으로 제조된 성형체는 열에 약하고 강도가 낮다. 이와 달리, 세라믹으로 제조된 성형체는 고온에 강하고 내구성이 우수하여, SLS 방식을 이용한 3차원 프린팅의 재료로 가장 많이 이용되고 있으나, SLS 방식을 이용한 3차원 프린팅은 매우 고가의 기기가 필요하며, 세라믹은, 점도가 매우 높아 가공성이 떨어진다.
- [4] 이와 같이, 3차원 프린팅의 문제로 지적되는 강도, 표면특성, 제조시간, 해상도, 또는 완제품의 물성 등은 원료 소재에서 비롯된 것으로, 최근, 다양한 재료를 이용하여, 3차원 프린팅으로 제조되는 성형체의 특성을 향상시킬 수 있는 복합 잉크에 대해 활발한 연구가 진행되고 있다.
- [5] 예를 들어, 대한민국 특허 공개 번호 10-2015-0042660 (출원인: 주식회사 로킷, 출원번호: 10-2013-0121602)는 3차원 프린팅용 잉크에 관한 것으로, 세라믹 및 Poly(lactic acid)의 혼합물을 잉크로 사용함으로써, 상기 잉크로 제조되는 성형체의 강도를 향상시키는 3차원 프린팅용 잉크를 개시한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 친환경 유기 바인더를 포함하는 바인더 복합물의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 점도 조절이 용이한 바인더 복합물의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [8] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 탄성률의 조절이 용이한 바인더 복합물의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [9] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 안정성이 향상된 바인더 복합물의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[10] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 열적 특성이 향상된 바인더 복합물의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[11] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 기계적 특성이 향상된 바인더 복합물의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[12] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제 해결 수단

[13] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 바인더 복합물의 제조 방법을 제공한다.

[14] 일 실시 예에 따르면, 바인더 복합물의 제조 방법은, Poly(lactic acid) 및 Poly(ethylene glycol)이 혼합된 열가소성 바인더를 제조하는 단계 및 상기 열가소성 바인더에 세라믹 입자 및 Poly(lactic acid)의 산화를 방지하는 산화 방지제를 첨가하여 잉크를 제조하는 단계를 포함한다.

[15] 일 실시 예에 따르면, 바인더 복합물의 제조 방법은, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량 또는 분자량을 조절하여 상기 잉크의 점도를 조절하는 것을 포함할 수 있다.

[16] 일 실시 예에 따르면, 바인더 복합물의 제조 방법은, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량을 조절하여 상기 잉크의 유리 전이 온도 및 녹는점을 조절하는 것을 포함할 수 있다.

[17] 일 실시 예에 따르면, 바인더 복합물의 제조 방법은, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량을 조절하여, 상기 잉크를 이용하여 제조되는 성형체의 파괴 인성(fracture toughness)을 조절하는 것을 포함할 수 있다.

[18] 일 실시 예에 따르면, 바인더 복합물의 제조 방법은, 상기 산화 방지제의 함량을 조절하여 상기 잉크의 점도를 조절하는 것을 포함할 수 있다.

[19] 일 실시 예에 따르면, 바인더 복합물의 제조 방법은, 상기 세라믹 입자의 형상을 조절하여 상기 잉크의 점도를 조절하는 것을 포함할 수 있다.

[20] 일 실시 예에 따르면, 상기 poly(lactic acid) 및 상기 poly(ethylene glycol)이 혼합된 상기 열가소성 바인더를 제조하는 단계는, 상기 열가소성 바인더를 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[21] 일 실시 예에 따르면, 상기 바인더 복합물의 제조 방법은, 상기 열가소성 바인더에 상기 세라믹 입자를 첨가하기 전, 상기 세라믹 입자를 불밀하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[22] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 바인더 복합물을 제공한다.

[23] 일 실시 예에 따르면, 상기 바인더 복합물은, Poly(lactic acid) 및 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 열가소성 바인더, 세라믹 입자 및 상기 Poly(lactic acid)의 산화를 방지하는 산화 방지제를 포함하는 잉크를 포함하되, 상기 잉크의 점도가, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량이 감소함에 따라 감소하고, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량 및 상기 산화 방지제의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을

포함하고, 상기 잉크의 점도가, 상기 세라믹 입자의 형상이 구형에 가까울수록 감소하는 것을 포함하고, 상기 잉크의 점도는, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량 및 분자량, 상기 산화 방지제의 함량, 및 상기 세라믹 입자의 형상을 조절하여, 조절되는 것을 포함한다.

- [24] 일 실시 예에 따르면, 상기 세라믹 입자는 실리카(SiO_2) 입자, 또는 지르콘실리케이트(ZrSiO_4) 입자 중에서 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [25] 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물은, Poly(lactic acid) 및 Poly(ethylene glycol)가 혼합된 열가소성 바인더, 세라믹 입자 및 산화 방지제를 포함한다. 상기 잉크의 점도는, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량 및 분자량, 상기 산화 방지제의 함량, 및 상기 세라믹 입자의 형상을 조절하여, 조절될 수 있다. 이에 따라, 용도에 맞게 잉크의 점도가 조절되는, 바인더 복합물이 제공될 수 있다.
- [26] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물은, 상기 열가소성 바인더로 상기 Poly(lactic acid) 및 상기 Poly(ethylene glycol)를 포함한다. 이에 따라, 유리 전이 온도 및 녹는점과 같은 열적 특성, 및 상기 잉크를 이용하여 제조된 성형체의 파괴 인성과 같은 기계적 특성이 향상된, 바인더 복합물이 제공될 수 있다.
- [27] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물은, 상기 열가소성 바인더로 상기 Poly(lactic acid) 및 상기 Poly(ethylene glycol)를 포함한다. 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량에 따라 상기 잉크의 탄성률이 조절될 수 있다. 이에 따라, 용도에 맞게 탄성률이 조절된 바인더 복합물이 제공될 수 있다.
- [28] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물은, 상기 열가소성 바인더의 산화를 방지하기 위한 상기 산화 방지제를 포함한다. 이에 따라, 상기 열가소성 바인더의 고분자 체인의 산화가 방지되어, 상기 열가소성 바인더의 기계적 특성이 유지될 수 있는 바인더 복합물이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [30] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 바인더 복합물의 Poly(ethylene glycol) 함량에 따른 잉크의 점도를 설명하기 위한 도면이다.
- [31] 도 3은 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 바인더 복합물의 Poly(ethylene glycol) 분자량에 따른 잉크의 점도를 설명하기 위한 도면이다.
- [32] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 바인더 복합물의 산화 방지제 함량에 따른 잉크의 산화 방지 효과를 설명하기 위한 도면이다.
- [33] 도 5는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 바인더 복합물의 산화 방지제 함량에 따른 잉크의 점도를 설명하기 위한 도면이다.
- [34] 도 6은 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 바인더 복합물의 Poly(ethylene glycol) 분자량에 따른 잉크의 탄성률을 설명하기 위한 도면이다.

- [35] 도 7은 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 바인더 복합물에 첨가되는 세라믹 입자를 구성하는 구형 실리카 입자의 평균 입도에 따른, 잉크를 이용하여 제조된 성형체의 굽힘 강도(flexural strength) 및 수축률을 설명하기 위한 도면이다.
- [36] 도 8은 본 발명의 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 바인더 복합물에 첨가되는 세라믹 입자를 구성하는 실리카 입자의 형상에 따른 잉크의 점도를 설명하기 위한 도면이다.
- [37] 도 9는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 바인더 복합물에 첨가되는 세라믹 입자의 입도 분포를 설명하기 위한 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [38] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [39] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.
- [40] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.
- [41] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.
- [42] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [43]
- [44] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물의 제조 방법을 설명하기 위한

순서도이다.

- [45] 도 1을 참조하면, Poly(lactic acid) 및 Poly(ethylene glycol)가 혼합된 열가소성 바인더가 제조된다(S110). 일 실시 예에 따르면, 상기 Poly(ethylene glycol)은 가소제로써, 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크의 유리 전이 온도 및 녹는점을 낮춰, 상기 잉크의 가공성이 향상될 수 있다. 또한, 일 실시 예에 따르면, 상기 Poly(ethylene glycol)에 의해, 상기 잉크를 이용하여 제조되는 성형체의 파괴 인성(fracture toughness)이 조절될 수 있다. 다시 말하면, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량이 증가됨에 따라, 상기 잉크의, 파괴 인성이 증가되고, 재료를 파괴하는 데 필요한 에너지인 파괴 인성이 증가됨에 따라, 상기 잉크를 이용하여 제조되는 성형체의 기계적 강도가 향상될 수 있다.
- [46] 또한, 일 실시 예에 따르면, 상기 잉크의 점도가, 상기 Poly(ethylene glycol)에 의해 조절되고, 이에 따라, 상기 잉크를 구성하는 물질들이 균일하게 혼합될 수 있다. 다시 말하면, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량이 증가됨에 따라, 상기 잉크의 점도가 감소되고, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량이 감소됨에 따라, 상기 잉크의 점도가 증가될 수 있다. 또한, 일 실시 예에 따르면, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량이 조절되어 상기 잉크의 점도가 조절될 수 있다. 다시 말하면, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량이 증가됨에 따라, 상기 잉크의 점도가 증가되고, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량이 감소됨에 따라, 상기 잉크의 점도가 감소될 수 있다.
- [47] 일 실시 예에 따르면, 상기 poly(lactic acid) 및 상기 poly(ethylene glycol)이 혼합된 상기 열가소성 바인더를 제조하는 단계는, 상기 열가소성 바인더를 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 80°C에서 수행될 수 있다.
- [48] 상기 열가소성 바인더에 세라믹 입자 및 상기 Poly(lactic acid)의 산화를 방지하는 산화 방지제를 첨가하여 잉크가 제조된다(S120). 예를 들어, 상기 세라믹 입자는 구형(spherical) 실리카(SiO_2) 입자 또는 지르콘실리케이트(ZrSiO_4) 입자 중에서 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [49] 예를 들어, 상기 산화 방지제는 butylated hydroxyanisole(BHA), butylated hydroxytoluene(BHT), propyl gallate 및 tert-butylhydroquinone(TBHQ)의 혼합물, 2% α -tocopherol, 1% butylated hydroxytoluene(BHT) 및 1% butylated hydroxyanisole(BHA)의 혼합물 또는 tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphate 및 Tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate)]methane의 혼합물 중에서 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [50] 일 실시 예에 따르면, 상기 세라믹 입자의 형상에 있어서, 비정형 실리카 입자를 이용하는 것에 비해, 상기 구형 실리카 입자를 이용할 시, 상기 잉크의 점도가 감소될 수 있다. 다시 말하면, 상기 세라믹 입자의 형상이 구형에 가까울수록, 상기 잉크의 점도가 감소될 수 있다.
- [51] 상기 산화 방지제는 Poly(lactic acid)의 산화를 방지하여, 상기 잉크의 안정성을

향상시킬 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 산화 방지제에 의해 상기 잉크의 점도가 조절될 수 있다. 다시 말하면, 상기 산화 방지제의 함량이 증가됨에 따라, 상기 잉크의 점도가 증가되고, 상기 산화 방지제의 함량이 감소됨에 따라, 상기 잉크의 점도가 감소될 수 있다.

[52] 일 실시 예에 따르면, 상기 세라믹 입자는, 상기 열가소성 바인더에 첨가되기 전, 볼밀(ball mill)되어 첨가될 수 있다.

[53]

[54] 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물은, 상기 Poly(lactic acid) 및 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 상기 열가소성 바인더, 상기 세라믹 입자 및 상기 산화 방지제를 포함하되, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량 및 분자량, 상기 산화 방지제의 함량, 및 상기 세라믹 입자의 형상을 조절하여, 상기 잉크의 점도가 용이하게 조절될 수 있다. 이로 인해, 잉크의 점도가 용도에 적합하게 조절되어 가공성이 향상된 바인더 복합물이 제공될 수 있다.

[55]

[56] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물은, 상기 열가소성 바인더로 상기 Poly(lactic acid) 및 상기 Poly(ethylene glycol)를 포함하고, 상기 열가소성 바인더의 산화를 방지하기 위한 상기 산화 방지제를 포함한다. 이로 인해, 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물의 유리 전이 온도 및 녹는점이 감소되며, 상기 잉크를 이용하여 제조된 성형체의 파괴 인성이 향상되고, 유지될 수 있다.

[57] 본 발명의 실시 예와 달리, 바인더 복합물로, 상기 Poly(lactic acid) 및 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 상기 열가소성 바인더를 포함하지 못하는 경우, 상기 잉크의 유리 전이 온도 및 녹는점이 증가되고, 파괴 인성이 저하될 수 있다. 또는, 상기 산화 방지제를 포함하지 못하는 경우, 상기 열가소성 바인더의 고분자 체인이 산화되어, 상기 열가소성 바인더를 포함하는 상기 잉크의 안정성이 저하되고, 상기 잉크를 이용해 제조된 성형체의, 파괴 인성이 약화되어 기계적 특성이 유지될 수 없다. 이로 인해, 전자, 자동차, 항공, 또는 의료 등 다양한 산업군에서 이용되는 정밀 부품 소재의 생산을 위한 3차원 프린팅 기술에 제약이 될 수 있다.

[58] 하지만, 본 발명의 실시 예와 같이, 바인더 복합물이, 상기 Poly(ethylene glycol) 및 상기 산화 방지제를 포함하는 경우, 상기 잉크의 유리 전이 온도 및 녹는점과 같은 열적 특성이 향상되고, 상기 잉크를 이용하여 제조된 성형체의 파괴 인성과 같은 기계적 특성이 향상되고, 유지될 수 있다.

[59]

[60] 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물의 구체적인 실험 예들이 설명된다.

[61] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된, 바인더 복합물의 Poly(ethylene glycol) 함량에 따른 잉크의 점도를 설명하기 위한 도면이고, 도 3은 본 발명의 실시 예에 따라 제조된, 바인더 복합물의 Poly(ethylene glycol) 분자량에 따른 잉크의 점도를

설명하기 위한 도면이다.

- [62] 도 2를 참조하면, 상기 열가소성 바인더의 중량 대비, 상기 Poly(lactic acid)의 함량이 90%이고, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량이 10%인 잉크, 및 상기 Poly(lactic acid)의 함량이 80%이고, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량이 20%인 잉크를 제조하였다. 제조된 상기 잉크들의 shear rate에 따른 점도를 측정하였다.
- [63] 상기 열가소성 바인더의 중량 대비, 상기 Poly(lactic acid)의 함량이 90%이고, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량이 10%인 잉크에 비해, 상기 Poly(lactic acid)의 함량이 80%이고, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량이 20%인 잉크, 즉, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량이 증가된 잉크의 점도가 낮아진 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, shear rate 10/s에서, 상기 Poly(ethylene glycol)이 10%인 잉크의 점도는 2.7Pa·s이고, 상기 Poly(ethylene glycol)이 20%인 잉크의 점도는 0.3Pa·s으로, 잉크의 점도가 감소한 것을 확인할 수 있다.
- [64] 이에 따라, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량에 따라 상기 잉크의 점도가 조절될 수 있는 것을 알 수 있다. 다시 말하면, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량을 증가시켜 상기 잉크의 점도를 감소시키거나, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량을 감소시켜 상기 잉크의 점도를 증가시킬 수 있다.
- [65] 도 3을 참조하면, 분자량이 200인 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크, 및 분자량이 20,000인 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크를 제조하였다. 제조된 상기 잉크들의 shear rate에 따른 점도를 측정하였다.
- [66] 상기 잉크의 중량 대비 상기 세라믹 입자가 70%이고, 상기 열가소성 바인더가 30%일 경우, 상기 열가소성 바인더를 구성하는 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량이 200인 잉크와 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량이 20,000인 잉크의 점도 차이를 확인할 수 있다. 다시 말하면, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량이 200에서 20,000으로 증가됨에 따라, shear rate 10/s에서, 잉크의 점도가 13Pa·s에서 62Pa·s로 증가된 것을 확인할 수 있다.
- [67] 이에 따라, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량에 따라 상기 잉크의 점도가 조절될 수 있는 것을 알 수 있다. 다시 말하면, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량을 증가시켜 상기 잉크의 점도를 증가시키거나, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량을 감소시켜 상기 잉크의 점도를 감소시킬 수 있다.
- [68]
- [69] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된, 바인더 복합물의 산화 방지제 함량에 따른 잉크의 산화 방지 효과를 설명하기 위한 도면이고, 도 5는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된, 바인더 복합물의 산화 방지제 함량에 따른 잉크의 점도를 설명하기 위한 도면이다.
- [70] 도 4를 참조하면, 상기 잉크의 중량 대비, 상기 산화 방지제를 포함하지 않는 잉크, 상기 산화 방지제의 함량이 1%, 또는 2%인 잉크를 제조하였다. 상기 잉크들을 이용하여 성형체들을 제조하고, 갈변 현상을 평가하기 위해 제조된 성형체들을 촬영하였다.

- [71] 상기 산화 방지제가 첨가되지 않은 잉크의 경우, 상기 Poly(lactic acid) 및 상기 Poly(ethylene glycol)가 혼합된 상기 열가소성 바인더의 고분자 체인이 산화되어, 상기 잉크를 이용하여 제조된 성형체에 갈변 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 상기 산화 방지제가 첨가된 잉크의 경우, 상기 열가소성 바인더의 고분자 체인의 산화가 방지되어, 상기 잉크를 이용하여 제조된 성형체의 갈변 현상이 저하된 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 상기 열가소성 바인더의 고분자 체인의 산화가 방지되어, 상기 열가소성 바인더를 포함하는 상기 잉크의 안정성이 향상되고, 상기 잉크를 이용하여 제조된 성형체의 기계적 특성이 유지될 수 있다.
- [72] 따라서, 상기 산화 방지제를 첨가하여 상기 잉크를 제조하는 것이, 상기 잉크를 이용하여 제조된 성형체의 산화를 방지하여, 성형체의 갈변 현상을 억제하는데 효율적인 방법임을 알 수 있다.
- [73] 도 5를 참조하면, 상기 잉크의 중량 대비, 상기 산화 방지제를 포함하지 않는 잉크, 상기 산화 방지제의 함량이 1%, 또는 2%인 잉크를 제조하였다. 제조된 상기 잉크들의 shear rate에 따른 점도를 측정하였다.
- [74] 상기 산화 방지제를 포함하지 않는 잉크보다 상기 산화 방지제의 함량이 1%인 잉크의 점도가 높고, 상기 산화 방지제의 함량이 1%인 잉크보다 상기 산화 방지제의 함량이 2%인 잉크의 점도가 높은 것을 확인할 수 있다. 즉, 상기 산화 방지제의 함량에 따라, 상기 잉크의 점도가 조절되는 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, shear rate 10/s에서, 상기 산화 방지제가 첨가되지 않은 잉크의 점도는 1Pa·s인 것에 반해, 상기 산화 방지제가, 상기 잉크의 중량 대비 2% 첨가된 잉크의 점도는 38Pa·s인 것을 확인할 수 있다.
- [75] 이에 따라, 상기 산화 방지제의 함량에 따라 상기 잉크의 점도가 조절될 수 있는 것을 알 수 있다. 다시 말하면, 상기 산화 방지제의 함량을 증가시켜 상기 잉크의 점도를 증가시키거나, 상기 산화 방지제의 함량을 감소시켜 상기 잉크의 점도를 감소시킬 수 있다.
- [76]
- [77] 도 6은 본 발명의 실시 예에 따라 제조된, 바인더 복합물의 Poly(ethylene glycol) 분자량에 따른 잉크의 탄성률을 설명하기 위한 도면이다.
- [78] 도 6을 참조하면, 상기 Poly(lactic acid) 및 상기 세라믹 입자를 포함하고, 분자량이 200인 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크를 제조하였고, 상기 Poly(lactic acid) 및 상기 세라믹 입자를 포함하고, 분자량이 4,000인 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크를 제조하였고, 상기 Poly(lactic acid) 및 상기 세라믹 입자를 포함하고, 분자량이 20,000인 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크를 제조하였고, 제조된 상기 잉크들 및 상용화된, 상기 Poly(lactic acid)를 포함하고 상기 Poly(ethylene glycol) 및 상기 세라믹 입자는 포함하지 않는 잉크의 탄성 강도를 측정하였다.
- [79] 분자량이 200인 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크보다 분자량이

4,000인 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크의 탄성계수가 크고, 분자량이 4,000인 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크보다 분자량이 20,000인 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크의 탄성계수가 크다. 분자량이 20,000인 상기 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 잉크의 탄성계수는, 상기 Poly(lactic acid)를 포함하고 상기 Poly(ethylene glycol) 및 상기 세라믹 입자는 포함하지 않는 잉크의 탄성계수에 근사한 것을 확인할 수 있다. 즉, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량에 따른 상기 잉크의 탄성계수를 확인할 수 있다. 다시 말하면, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량이 200, 4,000, 또는 20,000인 경우, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량이 증가함에 따라 상기 잉크의 탄성 계수가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[80] 이에 따라, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량에 따라 상기 잉크의 탄성률이 조절될 수 있는 것을 알 수 있다. 다시 말하면, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량을 증가시켜 상기 잉크의 탄성률을 증가시키거나, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량을 감소시켜 상기 잉크의 탄성률을 감소시킬 수 있다.

[81]

[82] 도 7은 본 발명의 실시 예에 따라 제조된, 바인더 복합물에 첨가되는 세라믹 입자를 구성하는 구형 실리카 입자의 평균 입도에 따른, 잉크를 이용하여 제조된 성형체의 굽힘 강도(flexural strength) 및 수축률을 설명하기 위한 도면이다.

[83] 도 7 및 아래 <표 1>을 참조하면, 상기 세라믹 입자는 상기 구형 실리카 입자 및 상기 지르콘실리케이트 입자의 혼합물로 구성되었다. 상기 구형 실리카 입자는 평균 입도가 30 μ m, 9 μ m (99.6%, Sibelco, Belgium), 또는 0.3 μ m (99.7%, Denka, Japan)인 입자들로 구성되었고, 상기 지르콘실리케이트는 비정형 입자로, 평균 입도가 1 μ m (97%, Cenotec, Korea)인 입자이다. 아래 <표 1>과 같은 구성의 상기 구형 실리카 입자를 포함하는, 상기 세라믹 입자가 첨가된 잉크를 제조하여, 상기 구형 실리카 입자의 평균 입도에 따른, 상기 잉크를 이용하여 제조된 성형체의 굽힘 강도 및 수축률을 확인하였다. 상기 세라믹 입자는 상기 구형 실리카 입자 75%와 상기 지르콘실리케이트 입자 25%로 구성되었다.

[84] [표1]

구분	Sample No.	0.3 μ m 실리카 입자	9.0 μ m 실리카 입자	30.0 μ m 실리카 입자
실시 예 1	A50	-	20wt%	55wt%
실시 예 2	A51	10wt%	10wt%	55wt%
실시 예 3	A52	-	55wt%	20wt%
실시 예 4	A53	10wt%	55wt%	10wt%
실시 예 5	A54	5wt%	35wt%	35wt%
실시 예 6	A55	2.5wt%	27.5wt%	45wt%
실시 예 7	A56	7.5wt%	22.5wt%	45wt%
실시 예 8	A57	2.5wt%	45wt%	27.5wt%
실시 예 9	A58	7.5wt%	45wt%	22.5wt%

[85] 실시 예 1 내지 9에 따른 상기 세라믹 입자가 첨가된 잉크로 제조된 성형체들의 굽힘 강도는, 만능시험기(Universal Testing Machine)를 이용하여 측정되었다. 굽힘 강도 측정 규격은 ASTM C1161-13에 따르며, 굽힘 강도 측정에 사용된 UTM은 250kg의 로드셀(H10SK, Hounsefield, England)이 장착되었고, 굽힘 강도 측정은 80mm의 스패 크기로 1mm/min의 cross-head 속도로 진행하였다.

[86] 상기 세라믹 입자를 구성하는, 평균 입도가 30 μ m, 9 μ m, 또는 0.3 μ m인 상기 구형 실리카 입자의 혼합 비율에 따라, 상기 세라믹 입자가 첨가된 상기 잉크를 이용하여 제조되는 성형체의 굽힘 강도 및 수축률이 변화되는 것을 확인할 수 있다.

[87] 이에 따라, 상기 세라믹 입자를 구성하는, 평균 입도가 30 μ m, 9 μ m, 또는 0.3 μ m인 상기 구형 실리카 입자의 혼합 비율을 조절하여, 상기 세라믹 입자가 첨가된 상기 잉크를 이용하여 제조되는 성형체의 굽힘 강도 및 수축률을 조절할 수 있다. 이로 인해, 용도에 맞게 굽힘 강도 및 수축률이 조절된 성형체를 제조할 수 있는, 바인더 복합물이 제공될 수 있다.

[88]

[89] 도 8은 본 발명의 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 바인더 복합물에 첨가되는 세라믹 입자를 구성하는 실리카 입자의 형상에 따른 잉크의 점도를 설명하기 위한 도면이고, 도 9는 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 바인더 복합물에 첨가되는 세라믹 입자의 입도 분포를 설명하기 위한 도면이다.

[90] 도 8을 참조하면, 평균 입도가, 30 μm 인 구형 실리카 입자 52.5%, 9 μm 인 구형 실리카 입자 22.5% 및 1 μm 인 지르콘실리케이트 입자 25%를 포함하는 상기 세라믹 입자가 첨가된 상기 잉크(spherical) 및 비정형 실리카 입자를 포함하는 상기 세라믹 입자가 첨가된 상기 잉크(irregular)를 제조하였다. 제조된 상기 잉크들의 shear rate에 따른 점도를 측정하였다.

[91] 상기 구형 실리카 입자를 포함하는 상기 세라믹 입자가 첨가된 잉크는, 비정형 실리카 입자를 포함하는 세라믹 입자가 첨가된 잉크에 비해 점도가 낮은 것을 확인할 수 있다.

[92] 이에 따라, 상기 세라믹 입자에 포함되는 상기 실리카 입자의 형상을 선택하여, 상기 세라믹 입자가 첨가된 상기 잉크의 점도를 조절할 수 있다. 다시 말하면, 상기 구형 실리카 입자를 포함하는 상기 세라믹 입자를 첨가하여, 상기 잉크의 점도를 감소시키거나, 상기 비정형 실리카를 포함하는 상기 세라믹 입자를 첨가하여, 상기 잉크의 점도를 증가시킬 수 있다.

[93] 도 9를 참조하면, 평균 입도가, 30 μm 인 구형 실리카 입자 52.5%, 9 μm 인 구형 실리카 입자 22.5% 및 1 μm 인 지르콘실리케이트 입자 25%를 포함하는 상기 세라믹 입자가 제조되었다. 제조된 상기 세라믹 입자의 입도 분포를 측정하였다.

[94] 상기 세라믹 입자의 입도는 최소 0.4 μm 에서 최대 100 μm 로 측정되었다.

[95]

[96] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

산업상 이용가능성

[97] 본 발명의 실시 예에 따른 바인더 복합물은, 기계적 특성 및 탄성율이 우수하여, 3차원 프린터 공정에 이용될 수 있다.

[98]

청구범위

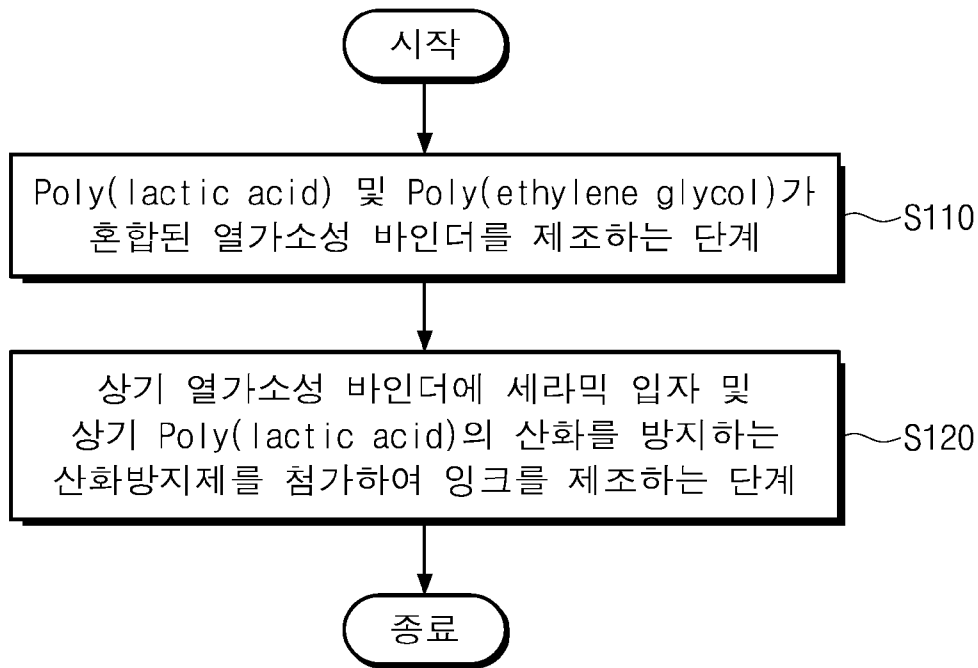
- [청구항 1] Poly(lactic acid) 및 Poly(ethylene glycol)가 혼합된 열가소성 바인더를 제조하는 단계; 및
상기 열가소성 바인더에 세라믹 입자 및 Poly(lactic acid)의 산화를 방지하는 산화 방지제를 첨가하여 잉크를 제조하는 단계를 포함하는 바인더 복합물의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 Poly(ethylene glycol)의 함량 또는 분자량을 조절하여 상기 잉크의 점도를 조절하는 것을 포함하는 바인더 복합물의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 Poly(ethylene glycol)의 함량을 조절하여 상기 잉크의 유리 전이 온도 및 녹는점을 조절하는 것을 포함하는 바인더 복합물의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 Poly(ethylene glycol)의 함량을 조절하여, 상기 잉크를 이용하여 제조되는 성형체의 파괴 인성(fracture toughness)을 조절하는 것을 포함하는 바인더 복합물의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 산화 방지제의 함량을 조절하여 상기 잉크의 점도를 조절하는 것을 포함하는 바인더 복합물의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 세라믹 입자의 형상을 조절하여 상기 잉크의 점도를 조절하는 것을 포함하는 바인더 복합물의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 poly(lactic acid) 및 상기 poly(ethylene glycol)이 혼합된 상기 열가소성 바인더를 제조하는 단계는,
상기 열가소성 바인더를 열처리하는 단계를 포함하는 바인더 복합물의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 열가소성 바인더에 상기 세라믹 입자를 첨가하기 전, 상기 세라믹 입자를 볼밀(ball mill)하는 단계를 더 포함하는 바인더 복합물의 제조 방법.
- [청구항 9] Poly(lactic acid) 및 Poly(ethylene glycol)을 포함하는 열가소성 바인더, 세라믹 입자 및 상기 Poly(lactic acid)의 산화를 방지하는 산화 방지제를 포함하는 잉크를 포함하되,
상기 잉크의 점도가, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량이 증가함에 따라 감소하고, 상기 Poly(ethylene glycol)의 분자량 및 상기 산화 방지제의 함량이 증가함에 따라 증가하고, 상기 세라믹 입자의 형상이 구형에

가까울수록 감소하는 것을 포함하고,
상기 잉크의 점도는, 상기 Poly(ethylene glycol)의 함량 및 분자량, 상기 산화 방지제의 함량, 및 상기 세라믹 입자의 형상을 조절하여, 조절되는 것을 포함하는 바인더 복합물.

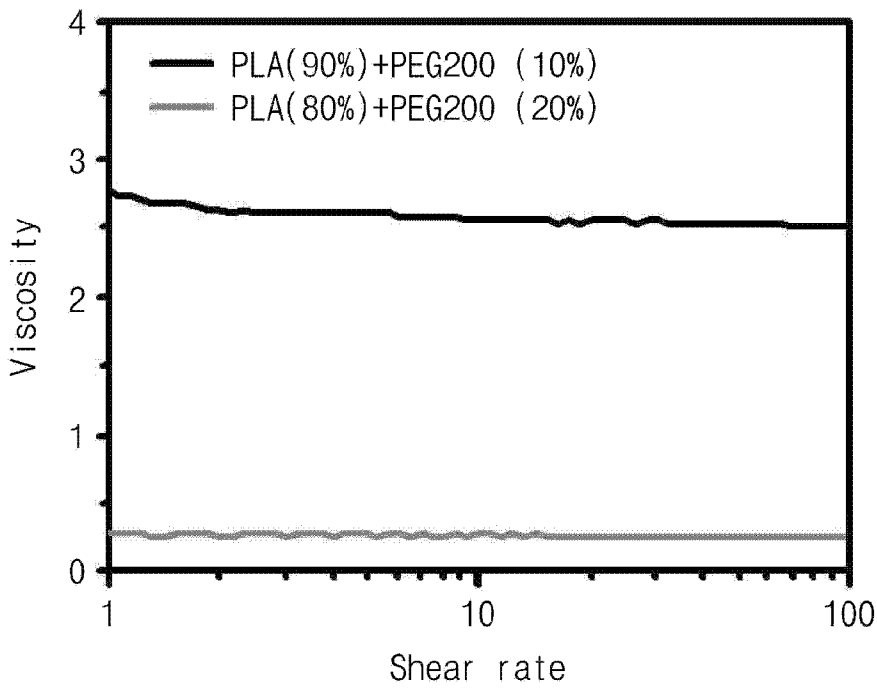
[청구항 10]

제9항에 있어서,
상기 세라믹 입자는 실리카(SiO_2) 입자, 또는 지르콘실리케이트(ZrSiO_4) 입자 중에서 적어도 어느 하나를 포함하는 바인더 복합물.

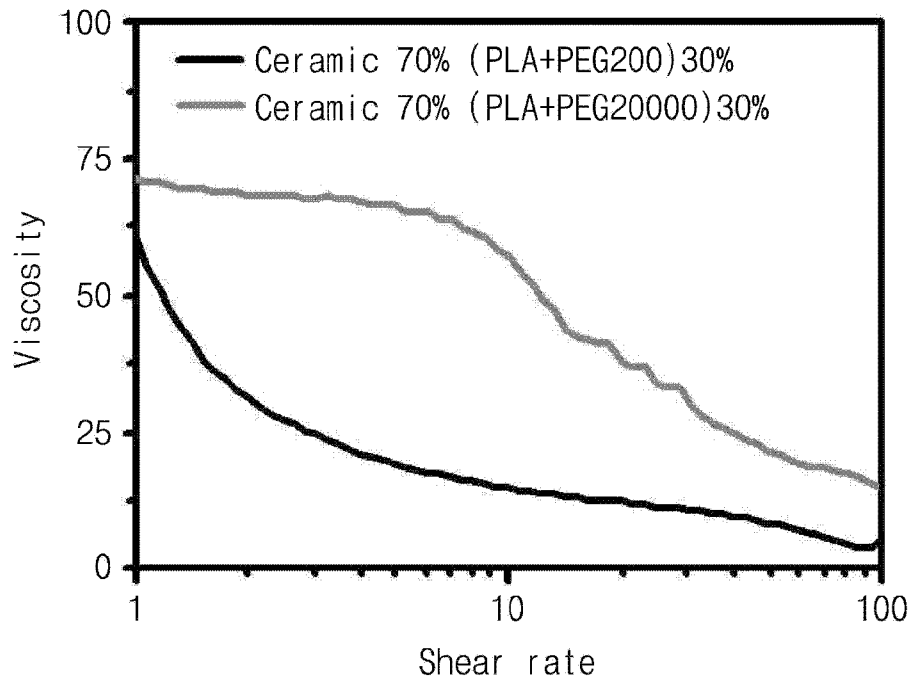
[도1]



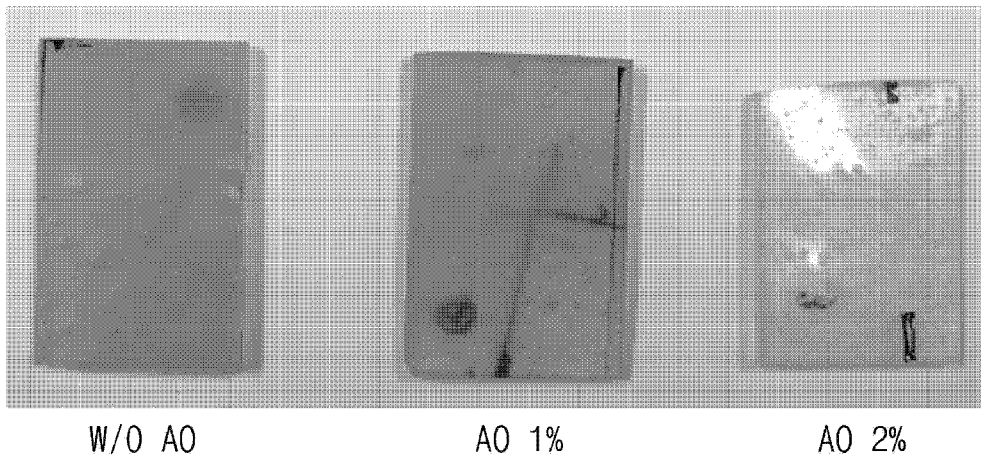
[도2]



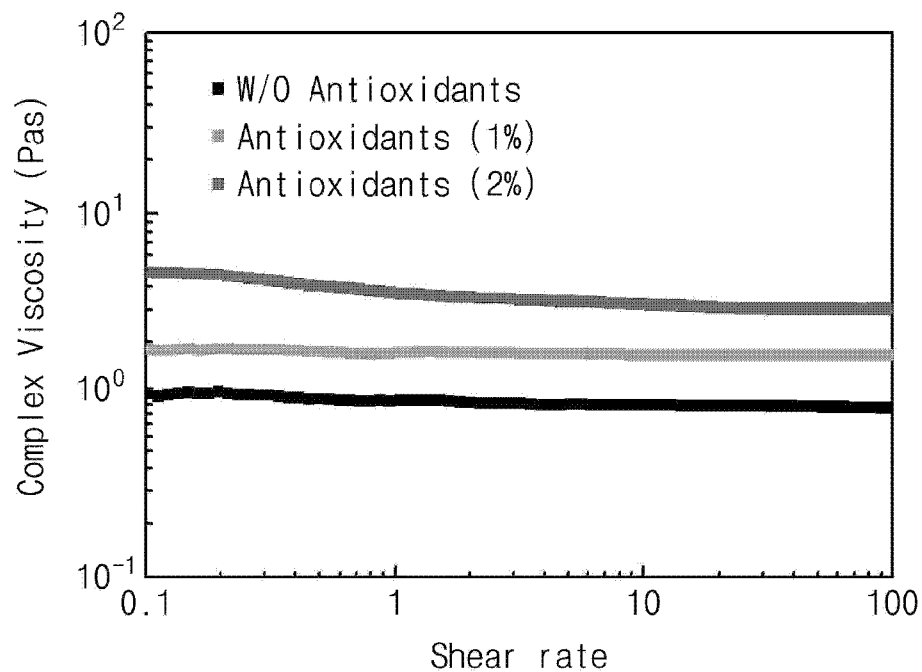
[도3]



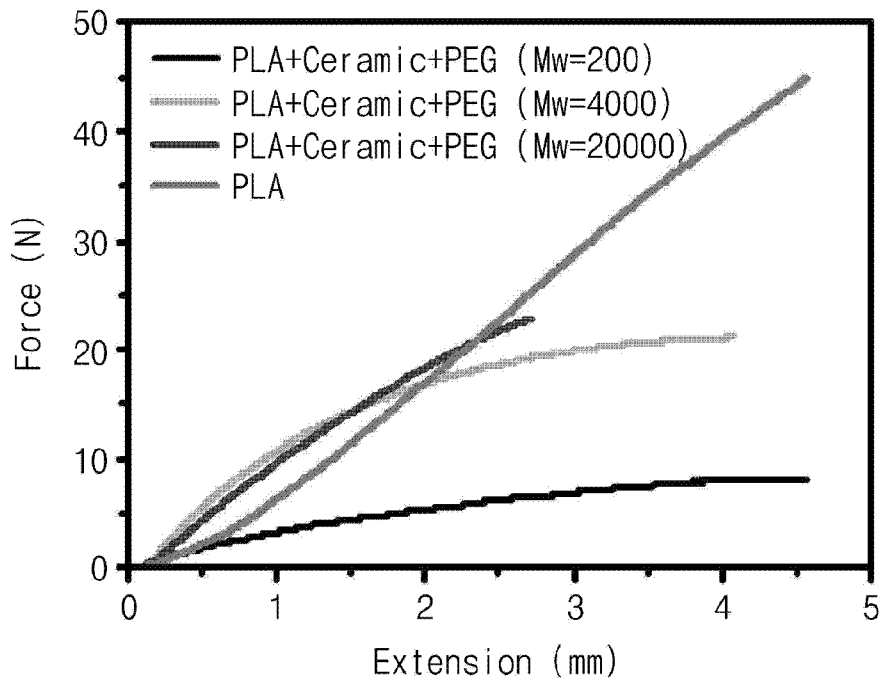
[도4]



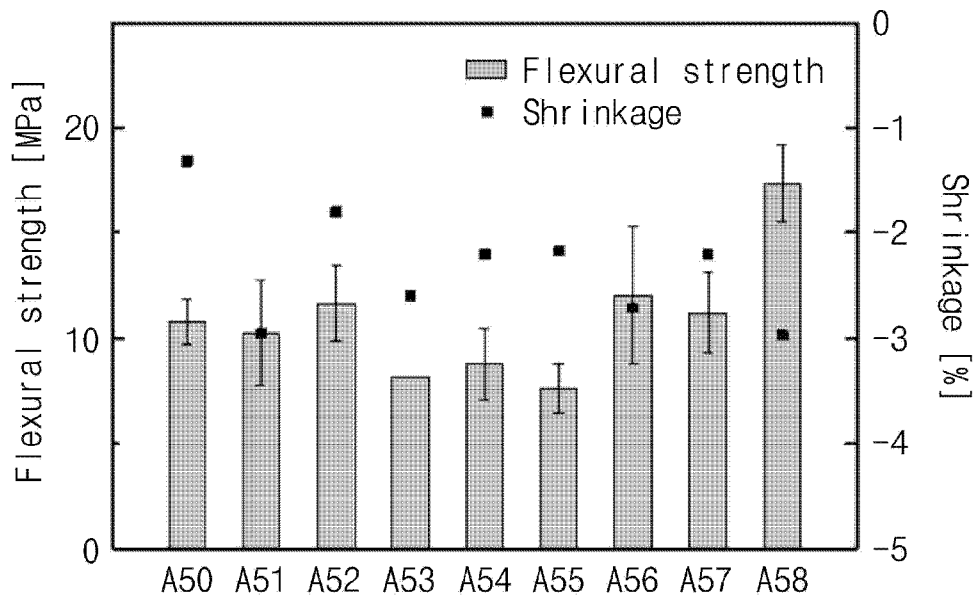
[도5]



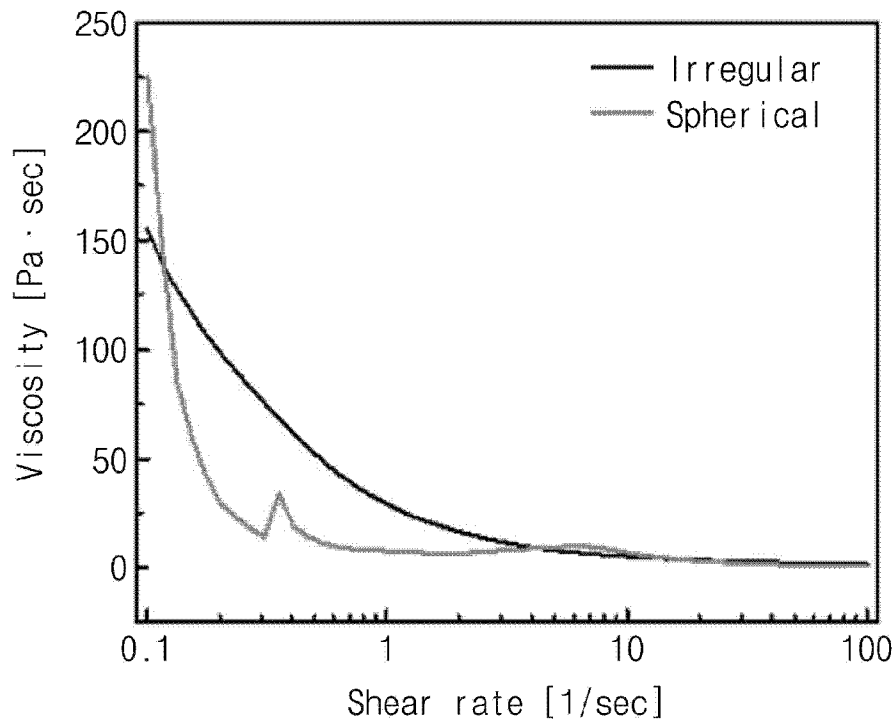
[도6]



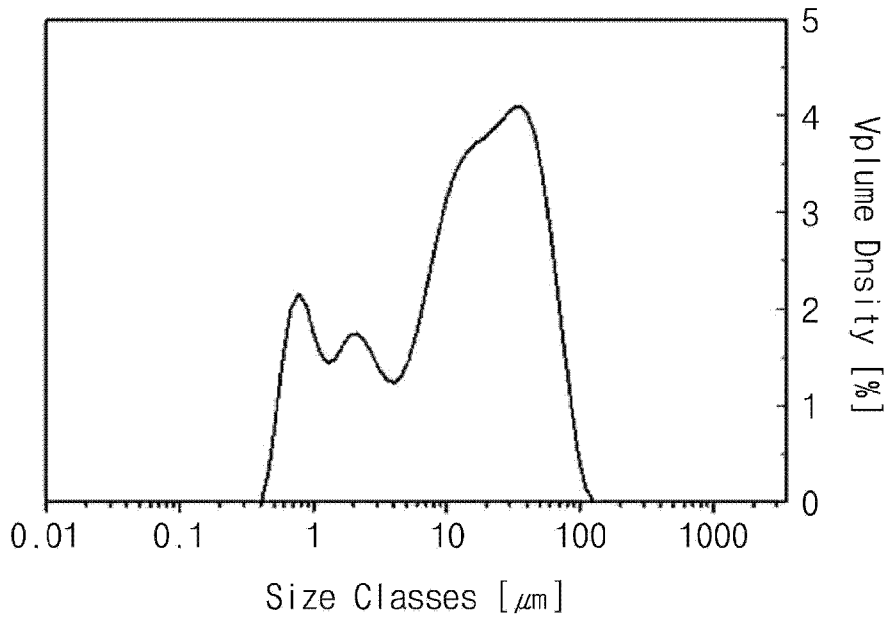
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/015009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/10(2006.01)i, C09D 11/106(2014.01)i, B29C 67/00(2006.01)i, B33Y 70/00(2015.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 11/10; C08L 67/06; C08G 69/14; B29B 11/10; B29C 67/00; C08G 18/48; B29B 15/08; C09D 11/106; B33Y 70/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: binder composite, Poly(lactic acid), Poly(ethylene glycol), ceramic particle, antioxidant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SERRA, Tiziano et al., Relevance of PEG in PLA-Based Blends for Tissue Engineering 3D-Printed Scaffolds, Materials Science and Engineering C, 2014, vol. 38, pages 55-62 See page 61, left column, lines 2-48; materials and experimental methods; table 1; and figures 1, 5.	1-10
Y	KR 10-2016-0029310 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 15 March 2016 See paragraphs [0035], [0049]-[0060]; claim 1; and table 2.	1-10
Y	US 5387380 A (CIMA, Michael et al.) 07 February 1995 See column 10, lines 4-19; column 12, lines 11-59; and claims 1-2.	6,9-10
A	KR 10-2016-0033004 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 25 March 2016 See paragraphs [0006]-[0008], [0035], [0051]-[0052]; and claims 1-3.	1-10
A	KR 10-2015-0042660 A (ROKIT INC.) 21 April 2015 See paragraphs [0002]-[0005]; and claims 1-2.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 MARCH 2017 (29.03.2017)

Date of mailing of the international search report

29 MARCH 2017 (29.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/015009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0029310 A	15/03/2016	KR 10-1685761 B1	12/12/2016
US 5387380 A	07/02/1995	CA 2136748 A1	23/12/1993
		CA 2136748 C	14/08/2001
		EP 0431924 A2	12/06/1991
		EP 0431924 B1	31/01/1996
		EP 0644809 A1	07/02/2001
		EP 0644809 B1	25/07/2001
		EP 0686067 A1	28/07/1999
		EP 0686067 B1	02/08/2000
		EP 1099534 A2	16/05/2001
		EP 1099534 A3	13/11/2002
		JP 06-218712 A	09/08/1994
		JP 07-507508 A	24/08/1995
		JP 2729110 B2	18/03/1998
		JP 2862674 B2	03/03/1999
		US 5204055 A	20/04/1993
		US 5340656 A	23/08/1994
		US 5807437 A	15/09/1998
		US 6036777 A	14/03/2000
		US 6146567 A	14/11/2000
		WO 93-25336 A1	23/12/1993
WO 94-19112 A2	01/09/1994		
WO 94-19112 A3	27/10/1994		
KR 10-2016-0033004 A	25/03/2016	TW 201615734 A	01/05/2016
		WO 2016-043440 A1	24/03/2016
KR 10-2015-0042660 A	21/04/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C09D 11/10(2006.01)i, C09D 11/106(2014.01)i, B29C 67/00(2006.01)i, B33Y 70/00(2015.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C09D 11/10; C08L 67/06; C08G 69/14; B29B 11/10; B29C 67/00; C08G 18/48; B29B 15/08; C09D 11/106; B33Y 70/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 바인더 복합물, Poly(lactic acid), Poly(ethylene glycol), 세라믹 입자, 산화 방지제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	SERRA, TIZIANO 등. Relevance of PEG in PLA-Based Blends for Tissue Engineering 3D-Printed Scaffolds. Materials Science and Engineering C, 2014년, 38권, 페이지 55-62 페이지 61, 좌측 컬럼, 라인 2-48; 재료 및 실험방법; 표 1; 및 도면 1, 5 참조.	1-10
Y	KR 10-2016-0029310 A (롯데케미칼 주식회사) 2016.03.15 단락 [0035], [0049]-[0060]; 청구항 1; 및 표 2 참조.	1-10
Y	US 5387380 A (CIMA, MICHAEL 등) 1995.02.07 컬럼 10, 라인 4-19; 컬럼 12, 라인 11-59; 및 청구항 1-2 참조.	6,9-10
A	KR 10-2016-0033004 A (에스케이케미칼주식회사) 2016.03.25 단락 [0006]-[0008], [0035], [0051]-[0052]; 및 청구항 1-3 참조.	1-10
A	KR 10-2015-0042660 A (주식회사 로켓) 2015.04.21 단락 [0002]-[0005]; 및 청구항 1-2 참조.	1-10

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2017년 03월 29일 (29.03.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 03월 29일 (29.03.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0029310 A	2016/03/15	KR 10-1685761 B1	2016/12/12
US 5387380 A	1995/02/07	CA 2136748 A1	1993/12/23
		CA 2136748 C	2001/08/14
		EP 0431924 A2	1991/06/12
		EP 0431924 B1	1996/01/31
		EP 0644809 A1	2001/02/07
		EP 0644809 B1	2001/07/25
		EP 0686067 A1	1999/07/28
		EP 0686067 B1	2000/08/02
		EP 1099534 A2	2001/05/16
		EP 1099534 A3	2002/11/13
		JP 06-218712 A	1994/08/09
		JP 07-507508 A	1995/08/24
		JP 2729110 B2	1998/03/18
		JP 2862674 B2	1999/03/03
		US 5204055 A	1993/04/20
		US 5340656 A	1994/08/23
		US 5807437 A	1998/09/15
		US 6036777 A	2000/03/14
		US 6146567 A	2000/11/14
		WO 93-25336 A1	1993/12/23
		WO 94-19112 A2	1994/09/01
		WO 94-19112 A3	1994/10/27
KR 10-2016-0033004 A	2016/03/25	TW 201615734 A	2016/05/01
		WO 2016-043440 A1	2016/03/24
KR 10-2015-0042660 A	2015/04/21	없음	