

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 1일 (01.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/091046 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 91/06 (2006.01) *C08K 5/105* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/013765
- (22) 국제출원일: 2016년 11월 28일 (28.11.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0167696 2015년 11월 27일 (27.11.2015) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이원식 (LEE, Won-sik); 13608 경기도 성남시 분당구 정자로 143, 202 동 201 호, Gyeonggi-do (KR). 최한신 (CHOI, Han-shin); 22000 인천시 연수구 해송로 143, 123 동 402 호, Incheon (KR). 장진만 (JANG, Jin-man); 21931 인천시 연수구 청능대로 175, 107 동 701 호, Incheon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 아이엠 (IAM PATENT FIRM); 06135 서울시 강남구 봉은사로 224,403 호, 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, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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).

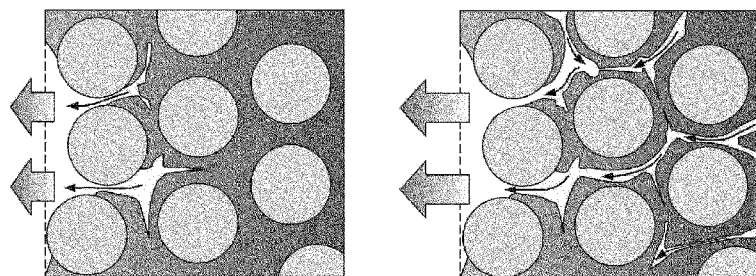
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POWDER METALLURGY BINDER COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 분말야금용 바인더 조성물

[도2]



(a)

(b)

(57) Abstract: The present invention relates to a powder metallurgy binder composition capable of removing (that is, debinding) a binder at a low temperature within a short time and capable of preventing the generation of sintered body defects by the crystallization of a specific component within the binder composition. According to the present invention, the powder metallurgy binder composition comprises 10-50 vol% of a path formation component, 10-70 vol% of a wax component, 0-30 vol% of a resin component and 1-30 vol% of a surfactant component, wherein the path formation component comprises benzoic acid and one or more types of aromatic materials.

(57) 요약서: 본 발명은 저온에서 짧은 시간 내에 바인더의 제거(즉, 탈지)가 가능하며, 바인더 조성물 내의 특정 성분의 결정화에 의한 소결체의 결함 발생을 방지할 수 있는, 분말야금용 바인더 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 분말야금용 바인더 조성물은, 유로 형성 성분 10~50 부피%, 왁스 성분 10~70 부피%, 수지 성분 0~30 부피%, 계면활성제 성분 1~30 부피%를 포함하고, 상기 유로 형성 성분은, 벤조산과, 1종 이상의 방향족 물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.



WO 2017/091046 A1

명세서

발명의 명칭: 분말야금용 바인더 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 분말야금용 바인더 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저온에서 짧은 시간 내에 바인더의 제거(즉, 탈지)가 가능하며, 바인더 조성물 내의 승화성 물질의 결정화에 의한 소결체의 결함 발생을 방지할 수 있는, 분말야금용 바인더 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 분말사출공정은 플라스틱산업의 사출성형기술과 분말야금산업의 금속 또는 세라믹분말 소결기술의 이점을 융합시킨 공법으로, 분말사출공정의 장점은, 공정 적용이 가능한 재료가 다양하고, 대량생산이 용이하며, 치수 정밀도가 좋고, 제조된 제품의 표면조도가 양호하고, 제품의 내부결함을 최소화할 수 있으며, 복잡하고 정밀한 3차원 형상 제조가 가능하고, 환경 친화적이며, 제품 설계의 자유도가 있다는 것 등에 있다.
- [3] 분말사출공정은 도 1에 도시된 바와 같이, 사출성형을 할 금속 또는 세라믹 분말과, 이 금속 또는 세라믹 분말에 유동성과 성형성을 부여하는 유기결합제(바인더)를 혼합 및 혼련하여 피드스톡을 제조하는 공정(S10)과, 상기 피드스톡을 사출금형에 주입하여 성형하는 공정(S20)과, 사출성형된 피드스톡을 구성하는 유기결합제를 제거하는 탈지공정(S30) 및 탈지된 사출성형품의 금속 또는 세라믹 분말을 서로 결합시켜 최종 제품에 필요한 물성을 부여하는 소결공정(S40)을 포함하여 이루어진다.
- [4] 그런데, 상기 탈지공정(S30)은, 최종제품에 포함되는 결함이 발생할 가능성이 가장 높은 공정일 뿐 아니라, 공정 중 가장 장시간을 요하면서 높은 온도에서 이루어지므로, 고에너지 소비공정이다.
- [5] 상기 탈지공정 중 발생할 수 있는 결함에는, 불균질한 피드스톡에 의한 성형체의 모양변화(비틀림, 휨 등)와, 빠른 승온속도 등 공정조건에 의한 결함(균열, 부풀음, 무너짐 등)과, 그리고 바인더의 불충분한 제거에 의해 다음 공정인 소결공정을 거친 후 제품의 조성 불균질, 변색 등이 있다. 이에 따라, 건전한 사출성형품을 얻기 위해서는 혼합공정에서의 균질도 뿐 아니라 완벽한 바인더 제거를 위한 공정조건의 설정이 중요하다.
- [6] 한편, 바인더 제거를 위한 탈지방법에는 용매탈지, 초임계, 열탈지(위킹법 포함) 등이 있으나, 대부분의 유기바인더를 안정적으로 제거하기 위해서는 열탈지를 하는 것이 가장 바람직한 것으로 알려져 있다. 그리고, 상기 탈지방법의 탈지 메커니즘은 일반적으로, 최초에 낮은 융점을 가지는 바인더를 제거한 후, 생성되는 유로(path)를 따라 나머지 바인더가 순차적으로 제거되는 것이다.

- [7] 상기 용매탈지나 초임계 탈지공정의 경우에는 저융점 바인더를 신속하게 제거하여 유로를 생성시킨 후, 잔존하는 바인더를 열탈지를 통해 제거하는 방법이 사용되고 있다.
- [8] 그런데, 상기 용매탈지의 경우, 사용 용매 및/또는 온도에 따라 탈지거동이 변화하게 되기 때문에 공정조건의 설정이 또 하나의 변수가 되는 문제점이 있고, 상기 초임계 탈지의 경우에는 초기 장비 투자비가 클 뿐 아니라 왁스류와 함께 다른 바인더까지 함께 제거될 가능성이 있어 이 또한 공정조건의 설정이 어렵다는 단점을 가지고 있다.
- [9] 또한, 열탈지의 경우, 왁스류의 안정적인 제거를 위해서는 매우 낮은 승온속도로 탈지를 진행시키지 않으면 전술한 바와 같은 결함(균열, 무너짐 등)이 발생하기 때문에, 일반적으로 0.5~1°C/min의 낮은 승온속도에서 탈지공정을 수행하고 있어, 생산성이 낮고 에너지 비용이 많이 드는 문제점이 있다.
- [10] 이와 관련하여, 한국공개특허공보 제2007-0018026호에는 반응성이 높은 금속 분말의 성형 시, 바인더 제거를 신속하게 제거할 수 있도록, 나프탈렌, 안트라센(anthracene), 피렌(pyrene), 페난트렌퀴논(phenanthrenequinone) 및 이들의 조합으로 이루어진 방향족 물질을 바인더 조성물과 금속분말이 혼합된 총 원료조성물의 약 29~37 부피%로 포함하는 것으로 제시되어 있다.
- [11] 그런데 상기 특허문헌과 같이 방향족 물질을 29~37부피% 이상 포함하는 원료조성물을 사용할 경우, 바인더조성물 내에 방향족 물질이 바인더 조성물의 대부분인 52~67부피%를 차지하고 있어, 성형 후 내부에 상대적으로 큰 결정으로 존재하게 되며, 승화를 통해 이를 제거한 후에 큰 기공을 가진 높은 기공율의 탈지체가 얻어짐으로 인해 최종 소결단계에서 고밀도화를 구현할 수 없는 문제점이 발생한다.
- [12] 이러한 문제점을 해결하기 위해 비특허문헌(K. Scott Weil, EriC A. Nyberg and Kevin L. Simmons, Use of a Naphthalene-Based Binder in Injection Molding Net-Shape Titanium Components of Controlled Porosity, Materials Transactions, Vol. 46, No. 7 2005, pp.1525-1531))에는 방향족 물질이 제거된 잔여 바인더와 분말로 이루어진 높은 기공율의 탈지체를 냉간 정수압 성형(Cold Isostatic Pressing, CIP)을 수행한 후 소결을 통해 고밀도화를 얻는 방법이 제시되어 있다. 이와 같이 냉간 정수압 성형을 하게 되면 소결체의 고밀도화는 가능하나, 공정의 복잡성과 공정비용이 증가하는 문제가 생긴다.
- [13] 한편, 본 발명자들은 나프탈렌과 같은 방향족 물질을 사용할 때 발생하는 문제점을 해결하기 위하여, 벤조산을 바인더 조성물에 포함시키는 방법을 한국특허출원 제2014-0064311호로 출원한 바가 있으나, 나프탈렌이나 벤조산과 같은 물질을 일정 이상 포함시킬 경우, 결정화가 진행되고, 결정화된 부분은 소결 후에 결함을 유발하는 문제점이 발생한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명의 과제는, 감압탈지를 통해 상온이나 120°C 이하의 저온에서 종래에 비해 짧은 시간 내에 유로의 생성이 가능하여, 탈지공정의 시간을 줄이고 공정비용을 크게 절감할 수 있을 뿐 아니라, 바인더 조성물에 포함되는 승화성 성분의 결정화를 방지하여 소결결함을 줄일 수 있는 분말야금용 바인더 조성물을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 유로 형성 성분 10~50 부피%, 왁스 성분 10~70 부피%, 수지 성분 0~30 부피%, 계면 활성제 성분 1~30 부피%를 포함하고, 상기 유로 형성 성분은, 벤조산과, 1종 이상의 방향족 물질을 포함하는, 분말야금용 바인더 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 의하면, 피드스톡 내에 120°C 이하의 저온에서 짧은 시간 내에 유로의 형성하여, 종래에 비해 탈지시간 및 탈지에 소요되는 에너지 비용을 현저하게 줄일 수 있다.
- [17] 또한, 120°C 이하에서 제거 가능한 유로 형성 성분은 벤조산과 방향족 물질의 혼합물을 포함하는데, 이와 같이 벤조산과 방향족 물질을 혼합하여 사용할 경우, 벤조산 또는 방향족 물질의 결정화가 이루어지지 않아, 유로 형성 성분의 결정화에 의한 소결체의 결함을 방지할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 일반적인 분말사출성형 공정의 개략도이다.
- [19] 도 2는 일반적인 열 탈지방법에 의한 탈지기구(도 2a)와, 유로 형성용 물질(즉, 승화성 물질)을 포함하는 열 탈지방법에 의한 탈지기구(도 2b)를 설명하기 위한 개략도이다.
- [20] 도 3은 80°C에서 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 승화성 바인더의 제거율을 비교한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [21] 도 4는 50°C에서 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 승화성 바인더의 제거율을 비교한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [22] 도 5는 비교예 1에 따른 바인더 조성물의 응고후 현미경 이미지이다.
- [23] 도 6은 비교예 2에 따른 바인더 조성물의 응고후 현미경 이미지이다.
- [24] 도 7은 실시예 1에 따른 바인더 조성물의 응고후 현미경 이미지이다.
- [25] 도 8은 실시예 2에 따른 바인더 조성물의 응고후 현미경 이미지이다.
- [26] 도 9는 비교예 1에 따른 바인더 조성물을 사용하여 제조한 피드스톡의 현미경 이미지이다.
- [27] 도 10은 비교예 2에 따른 바인더 조성물을 사용하여 제조한 피드스톡의 현미경 이미지이다.

[28] 도 11은 실시예 1에 따른 바인더 조성물을 사용하여 제조한 피드스톡의 현미경 이미지이다.

[29] 도 12는 실시예 2에 따른 바인더 조성물을 사용하여 제조한 피드스톡의 현미경 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[30] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 첨부된 도면을 참고로 그 구성 및 작용을 설명하기로 한다.

[31] 아래에서 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[32] 도 3은, 일반적인 열 탈지방법에 의한 탈지기구(도 3a)와, 유로 형성용 물질(즉, 승화성 물질)을 포함하는 열 탈지방법에 의한 탈지기구(도 3b)를 설명하기 위한 개략도이다.

[33] 도 3a에 도시된 바와 같이, 일반적인 열 탈지 방법에 의하면, 저온영역에서 낮은 융점을 가지는 바인더를 표층에서부터 순차적으로 내부까지 제거한 후, 이를 통해 형성된 유로(path)를 따라 상대적으로 높은 융점을 갖는 나머지 바인더가 제거되는 방식으로 탈지가 이루어진다. 이러한 이유로 일반적인 열 탈지방법에서는 저융점 바인더의 안정적인 제거를 위하여 0.5~1°C/분 정도로 승온속도를 낮게 유지해야 하기 때문에 열 탈지에 많은 시간과 에너지 비용이 소요된다.

[34] 이에 비해, 도 3b에 도시된 바와 같이, 유로 형성용 성분을 포함하는 열 탈지의 경우, 유로 형성용 성분을 열탈지 공정 전에 120°C 이하의 매우 낮은 온도와 감압 분위기에서 제거하여 내부까지 유로(path)를 형성한 후에 열 탈지를 수행하기 때문에, 승온속도를 높일 수 있을 뿐 아니라, 일반적인 탈지방법에 비해 내, 외부에서 바인더 제거가 동시에 이루어지므로, 탈지시간 및 에너지 비용을 현저하게 절감할 수 있다.

[35] 그런데 종래 유로 형성용 성분으로 사용되던 나프탈렌과 같은 방향족 물질을 일정량 이상으로 포함되게 되면 당해 성분의 결정화가 발생하고 결정화된 나프탈렌 등은 소결결함을 초래하는 문제점이 있고, 나프탈렌과 같은 유로 형성 성분을 줄이게 되면 유로 형성이 충분하지 않아 탈지공정 효율성이 저하되는 문제점이 있다.

[36] 본 발명자들은 나프탈렌과 같은 물질을 사용할 때 발생하는 결정화 현상을 막기 위하여 연구한 결과, 나프탈렌과 같은 방향족 물질과 벤조산을 혼합할 경우, 나프탈렌과 같은 방향족 물질은 물론 벤조산의 결정화를 방지할 수 있으며, 나프탈렌과 같은 방향족 물질과 벤조산은 모두 승화성 물질로 120°C

이하의 저온에서 유로 형성이 가능하고, 특히 벤조산은 식용이 가능한 친환경적인 물질로 벤조산의 비율을 높일 경우, 유로 형성용 물질의 취급성을 높일 수 있음을 밝혀내고 본 발명에 이르게 되었다.

- [37] 본 발명에 따른 바인더 조성물은, 유로 형성 성분 10~50 부피%, 왁스 성분 10~70 부피%, 수지 성분 0~30 부피%, 계면활성제 성분 1~30 부피%를 포함하고, 상기 유로 형성 성분이, 벤조산과, 1종 이상의 방향족 물질을 필수적으로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [38] 상기 나프탈렌과 방향족 물질의 혼합비율은 부피비로 1:9~9:1로 혼합될 수 있으며, 유로 형성 성분의 취급성 및 결정화 방지의 관점에서, 벤조산과 방향족 물질의 부피비로 6:4 ~ 9:1이 더 바람직하다.
- [39] 즉, 유로 형성용 성분에 있어서, 벤조산의 부피비를 60% 이상으로 유지하는 것이 바람직한데, 벤조산은 바인더 조성물에 포함되었을 때, 용제의 역할을 할 뿐 아니라 탈지온도를 낮추는 효과가 있고, 식품에 포함되는 물질로 인체에 무해하고 친환경적일 뿐 아니라, 방향족 물질과 벤조산의 결정화 방지도 벤조산의 함량이 더 많은 것이 유리하기 때문이다.
- [40] 또한, 상기 방향족 물질로는 나프탈렌이 바람직할 수 있다.
- [41] 또한, 상기 유로 형성 성분에는 추가로 살리실산, 안트라센, 피렌 및 페나트렌퀴논 중에서 선택된 1종 이상이 부피비로 10% 이하 포함될 수 있다.
- [42] 또한, 상기 유로 형성 성분은, 120°C를 초과할 경우 유로 형성 성분의 제거가 신속히 이루어지는 반면, 이로 인해 균열이나 부풀음과 같은 결함이 발생할 가능성이 있고, 바인더 조성물의 구성 성분 등이 용융되어 성형체의 형상이 손상될 수 있기 때문에 120°C 이하에서 제거하는 것이 바람직하다.
- [43] 또한, 전체 바인더 조성물에 있어서, 상기 유로 형성 성분이 10 부피% 미만으로 포함될 경우, 잔여 바인더를 원활하게 제거할 수 없고, 50 부피% 초과일 경우 승화과정을 통해 제거 후 상대적으로 큰 기공을 가진 탈지체가 얻어져 소결 후에도 고밀도화를 얻기 어려우므로 10~50 부피%로 유지되는 것이 좋고, 보다 바람직한 유로 형성용 성분의 함량은 10~45 부피%이다.
- [44] 상기 왁스 성분은 바인더 조성물에 유동성을 부여하는 성분으로, 예를 들어 파라핀 왁스, 카나우바 왁스, 비 왁스, 지방산왁스, 천연 왁스, 마이크로 크리스탈린 왁스 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 왁스 성분이 10 부피% 미만일 경우 유동성이 낮아져 사출성형이 어렵고, 70 부피% 초과일 경우 유동성은 좋아지지만 열탈지 중 형상유지능력이 나빠지게 되므로, 10~70 부피%로 유지되는 것이 좋고, 바람직한 왁스 성분의 배합량은 20~60 부피%이다.
- [45] 상기 수지 성분은 저융점 바인더가 제거된 후 탈지 시까지 제품의 형상유지를 부여하는 성분으로, 예를 들어 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 폴리 스티렌, 폴리아세탈, 폴리메칠메타크릴레이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기

수지 성분이 30 부피% 초과일 경우 점도가 증가하여 유동성이 떨어져 사출성형이 어려워지므로, 0~30 부피%로 유지되는 것이 좋고, 바람직한 수지 성분의 배합량은 5~20 부피%이다.

[46]

[47] [실시에]

[48] 아래 표 1과 같이, 파라핀 왁스(녹는점 53~69°C), 스테아린산(녹는점 67~72°C), 저밀도 폴리에틸렌(녹는점 105~115°C), 벤조산(122.41°C) 및 나프탈렌(80.3°C)을 혼합하여 실시예 1 및 실시예 2에 따른 바인더 조성물을 제조하였다.

[49] 또한, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 바인더 조성물과의 비교를 위하여, 나머지 성분은 동일하고 유로 형성용 성분으로 벤조산만을 사용한 것(비교예 1)과, 나프탈렌만을 사용한 것(비교예 2)를 제조하였다.

[50] [표1]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
벤조산 (vol.%)	34	25	42	-
나프탈렌 (vol.%)	8	17	-	42
파라핀 왁스 (vol.%)	42	42	42	42
스테아린산 (vol.%)	6	6	6	6
저밀도 폴리에틸렌 (vol.%)	10	10	10	10
응고 시작온도(°C)	83	-	90	71
응고 종료온도(°C)	73	-	71	65

[51] 상기, 바인더 조성물의 제거율을 조사하기 위한 온도인 80°C와 50°C에서, 비교예 2는 80°C에서 바인더 조성물이 모두 액상 상태이지만, 비교예 1과 실시예 1 및 2의 경우, 바인더 조성물이 고액 공존 상태였고, 50°C에서는 표 1의 모든 바인더 조성물이 고상 상태였다. 즉, 승화에 의해 바인더가 제거되는 메커니즘을 나타내었다.

[52] 도 3은 80°C에서 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 승화성 바인더의 제거율을 비교한 결과를 나타내는 그래프이고, 도 4는 50°C에서 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 승화성 바인더의 제거율을 비교한 결과를 나타내는 그래프이다.

[53] 도 3 및 도 4에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 바인더 조성물이 80°C와 50°C에서 모두 가장 높은 승화성 바인더 성분의 제거율을 나타내었다.

[54] 본 발명의 실시예 1 및 2와 같이 벤조산과 나프탈렌이 혼합된 바인더 조성물이 유로 형성을 하는데 가장 짧은 시간이 소요된다는 것을 의미하고, 열 탈지공정의 효율성이 비교예 1 및 2에 비해 우수함을 의미한다.

- [55] 도 5는 비교예 1에 따른 바인더 조성물의 응고후 현미경 이미지이고, 도 6은 비교예 2에 따른 바인더 조성물의 응고후 현미경 이미지이며, 도 7은 실시예 1에 따른 바인더 조성물의 응고후 현미경 이미지이고, 도 8은 실시예 2에 따른 바인더 조성물의 응고후 현미경 이미지이다.
- [56] 도 5 내지 도 8에 보이는 바와 같이, 비교예 1 및 2에 따른 바인더 조성물의 경우, 응고 후에 다수의 조대한 결정상이 형성되는 것이 관찰되나, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 바인더 조성물의 경우, 응고 후에 조대한 결정상이 전혀 관찰되지 않았다.
- [57] 이러한 바인더 조성물의 특징이 분말야금용 피드스톡을 형성한 후에도 그대로 유지되는지 여부를 확인하기 위하여, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 바인더 조성물과 SUS316L 분말(평균입도 3 μ m)를 혼합하여 피드스톡을 제조하였다.
- [58] 피드스톡을 제조하기 위한 혼합공정은, 혼합기(Mixer)를 사용하여, 혼합온도 95°C, 블레이드(Blade) 회전속도 30rpm, 혼합시간 10분의 조건으로 수행하였고, 이때 발생하는 토크를 측정하여 최대 고상률로 혼합하였다.
- [59] 한편, 벤조산과 나프탈렌은 상온에서도 승화가 일어날 수 있는 성분이므로, 피드스톡 제조시 혼합시간은 5~30분으로 유지할 필요가 있고, 바람직하게 7~20분의 범위 내에서, 보다 바람직하게 8~15분의 범위 내에서 수행한다.
- [60] 이와 같이, 제조한 피드스톡을 사출성형기를 사용하여 봉(Rod)의 형태로 사출성형하여 성형체를 제조하였다.
- [61] 도 9는 비교예 1에 따른 바인더 조성물을 사용하여 제조한 피드스톡의 현미경 이미지이고, 도 10은 비교예 2에 따른 바인더 조성물을 사용하여 제조한 피드스톡의 현미경 이미지이며, 도 11은 실시예 1에 따른 바인더 조성물을 사용하여 제조한 피드스톡의 현미경 이미지이고, 도 12는 실시예 2에 따른 바인더 조성물을 사용하여 제조한 피드스톡의 현미경 이미지이다.
- [62] 도 9 내지 도 12에 보이는 바와 같이, 비교예 1 및 2에 따른 바인더 조성물로 제조된 피드스톡의 경우, 응고 후에 다수의 조대한 결정상(이미지상 흰색 상(phase))이 피드스톡 내에 다수 분산되어 형성되어 있는 것이 관찰되나, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 바인더 조성물로 제조된 피드스톡의 경우, 조대한 결정상이 전혀 관찰되지 않음을 확인할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 바인더 조성물을 사용할 경우, 승화성 성분의 결정화에 따른 소결결합을 방지할 수 있다.
- [63] 아래 표 2는 본 발명의 유로 형성용 성분(즉, 승화성 성분)을 포함하지 않는 일반 바인더 조성물로 제조한 피드스톡과, 본 발명의 실시예 1에 따른 피드스톡에 대한 탈지공정을 수행한 결과를 나타낸 것이다.
- [64] 이때, 일반 바인더 조성물은, 벤조산을 포함하지 않고, 스테아린산 10 부피%, 파라핀왁스 71 부피% 및 저밀도폴리에틸렌 19 부피%를 포함하는 것을 사용하였고, 피드스톡은 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[65] [표2]

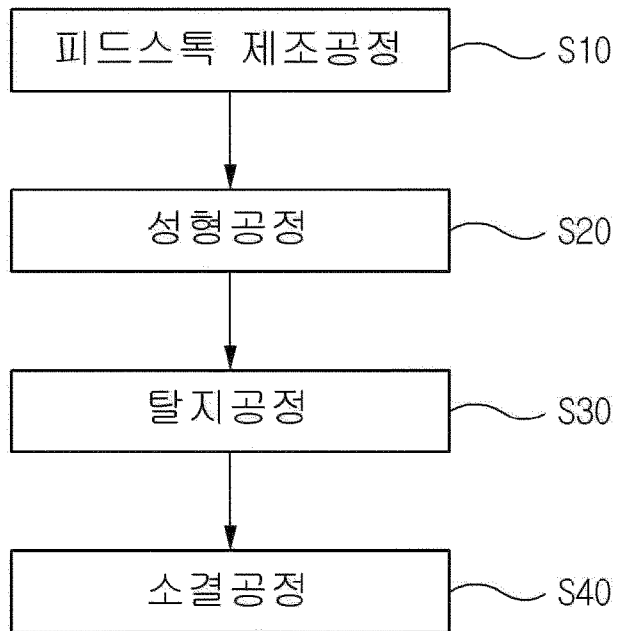
	탈지공정 승온속도(°C/min)	소결체 내 잔류 탄소량(%)
일반 피드스톡	1	0.105
	2	0.119
	5	0.139
실시예 1 피드스톡	1	0.045
	2	0.067
	5	0.052

- [66] 상기 표 2의 탈지공정은 아르곤이나 수소와 같은 비산화성 가스를 흘려보내면서 최고온도 700°C까지 표 2의 승온속도로 바인더를 제거하는 방식을 사용하였다.
- [67] 표 2에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따른 바인더 조성물을 사용한 피드스톡의 경우, 승화성 바인더가 없는 일반 피드스톡에 비해 바인더의 제거효율이 크게 향상되었으며, 특히 매우 빠른 승온속도인 5°C/min에서도 소결체 내 잔류 탄소량이 낮아 우수한 바인더 제거특성을 보인다.
- [68] 이상과 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 바인더 조성물이 소결결함을 방지하면서도, 우수한 열 탈지효율을 구현할 수 있는 것임을 알 수 있다.

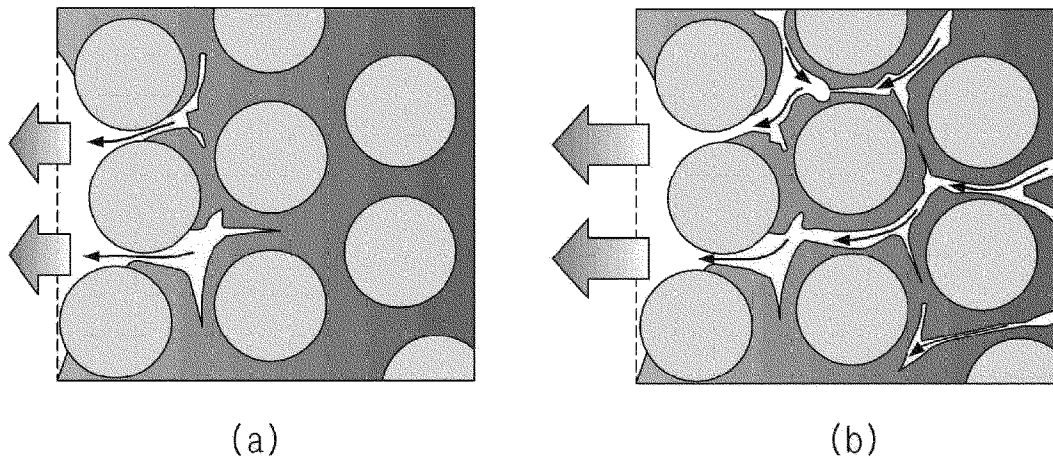
청구범위

- [청구항 1] 유로 형성 성분 10~50 부피%, 왁스 성분 10~70 부피%, 수지 성분 0~30 부피%, 계면 활성제 성분 1~30 부피%를 포함하고, 상기 유로 형성 성분은, 벤조산과, 1종 이상의 방향족 물질을 포함하는, 분말야금용 바인더 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 벤조산과 방향족 물질은 부피비로 1:9~9:1의 비율로 포함되는, 분말야금용 바인더 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 벤조산과 방향족 물질은 부피비로 6:4~9:1의 비율로 포함되는, 분말야금용 바인더 조성물.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방향족 물질은 나프탈렌인, 분말야금용 바인더 조성물.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 방향족 물질은, 추가로 안트라센, 피렌 및 페나트렌퀴논 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 분말야금용 바인더 조성물.
- [청구항 6] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 왁스 성분은, 파라핀 왁스, 카나우바 왁스, 비 왁스, 지방산왁스, 천연 왁스, 마이크로 크리스탈린 왁스 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 분말야금용 바인더 조성물.
- [청구항 7] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 성분은, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 비닐 아세테이트, 폴리 스티렌, 폴리아세탈, 폴리메칠메타크릴레이트 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 분말야금용 바인더 조성물.
- [청구항 8] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 계면 활성제 성분은, 스테아린산, 올레산, 폴리에틸렌 글리콜 알킬에테르 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 분말야금용 바인더 조성물.
- [청구항 9] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 분말야금용 바인더 조성물과 소결용 분말을 포함하는 피드스톡.

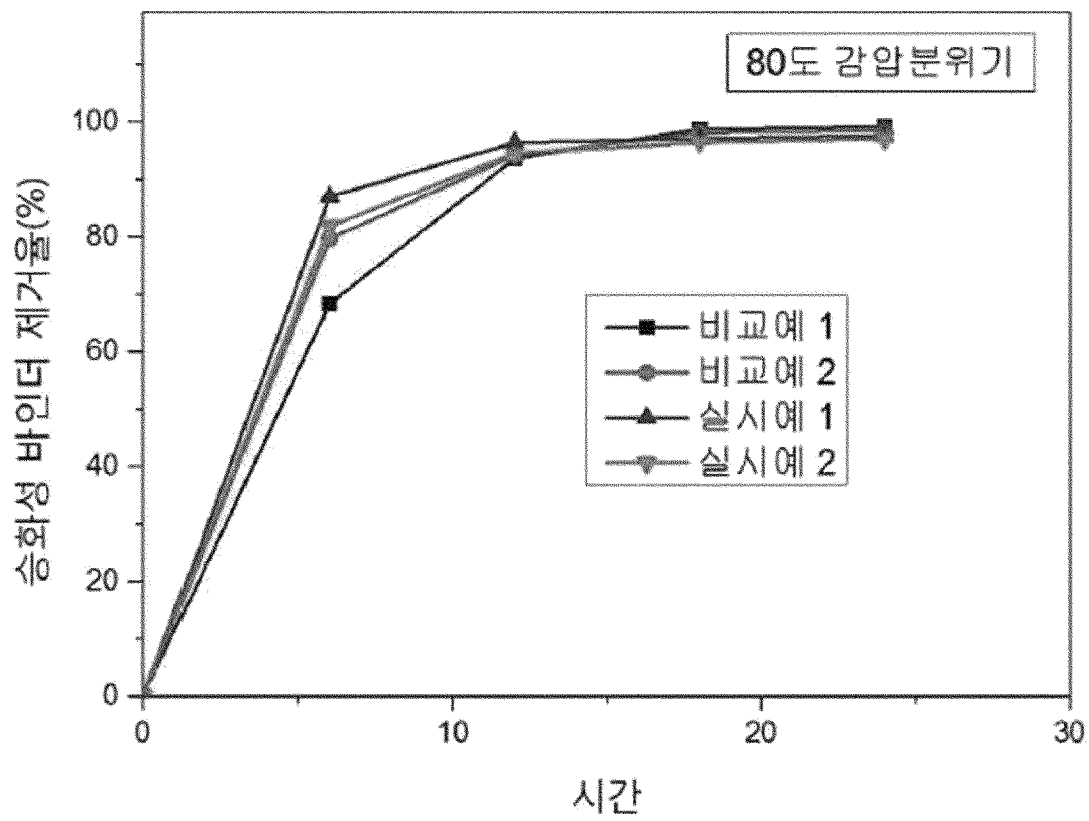
[도1]



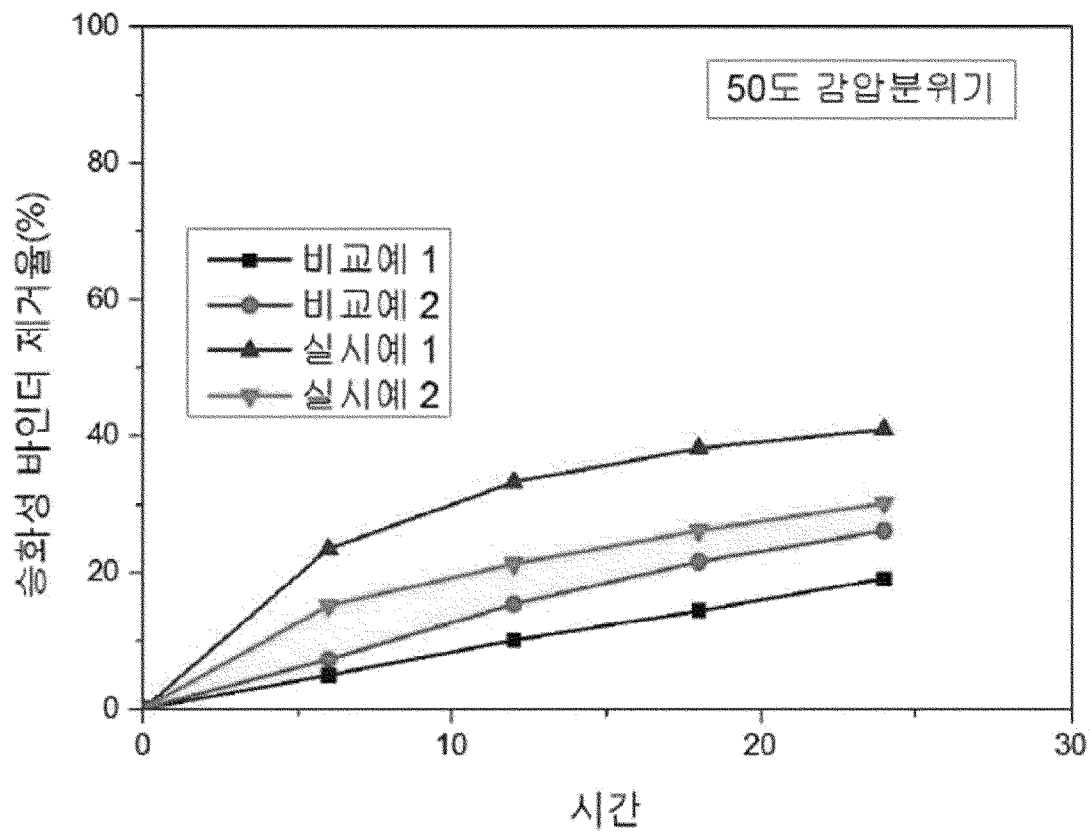
[도2]



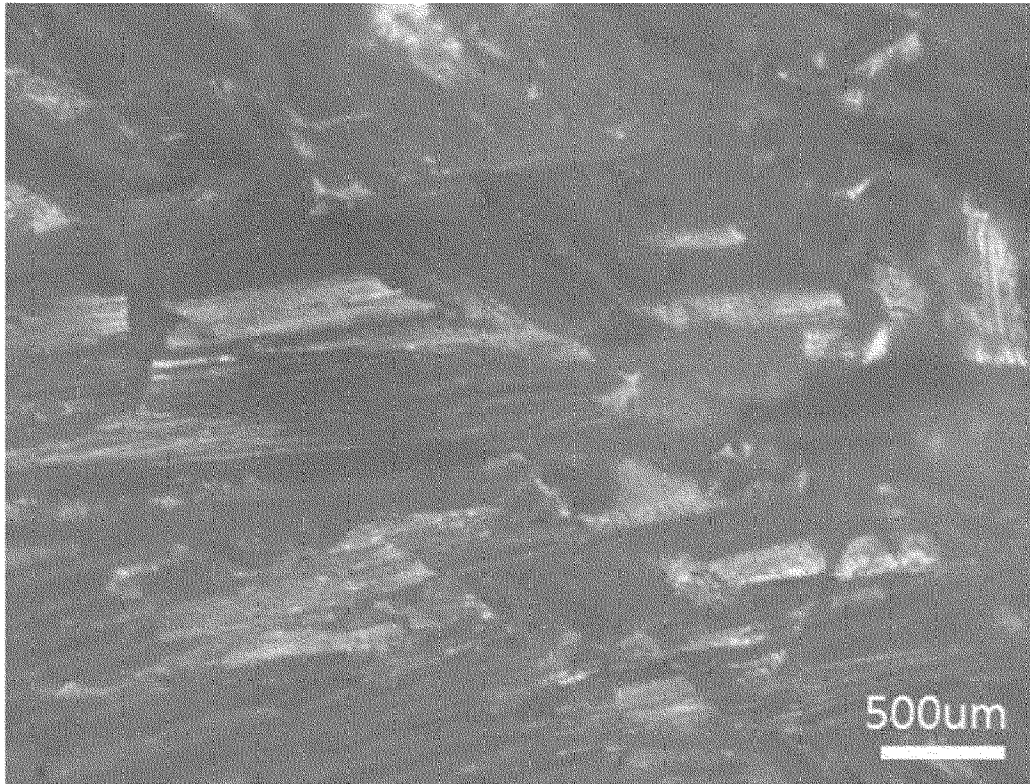
[도3]



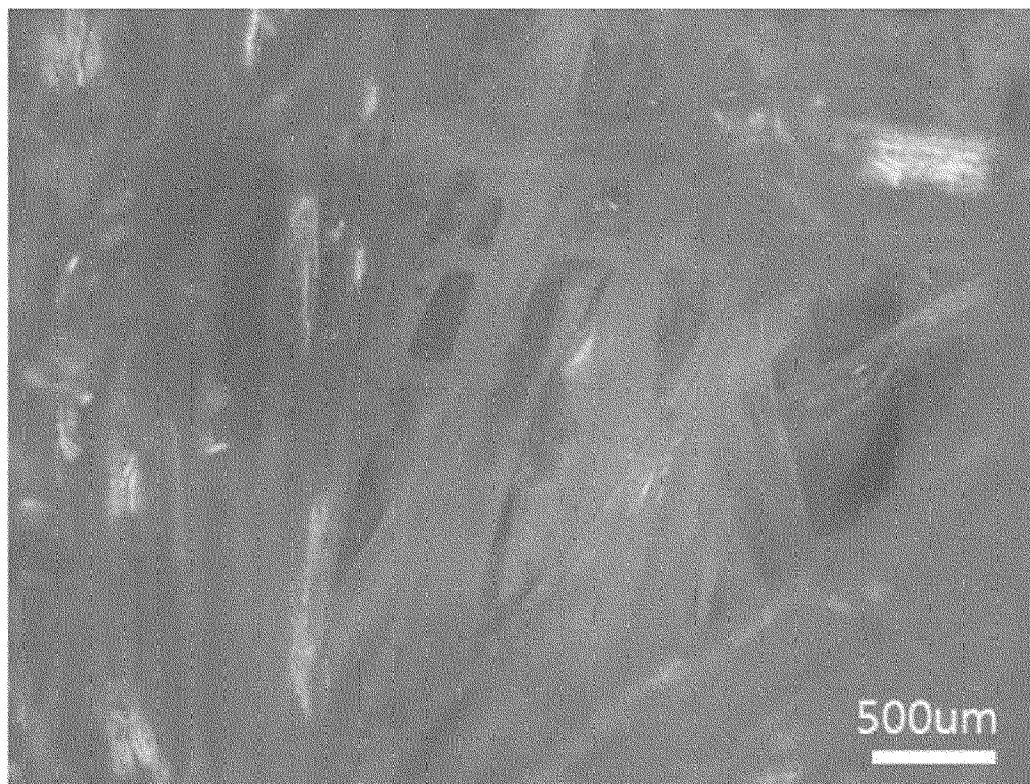
[도4]



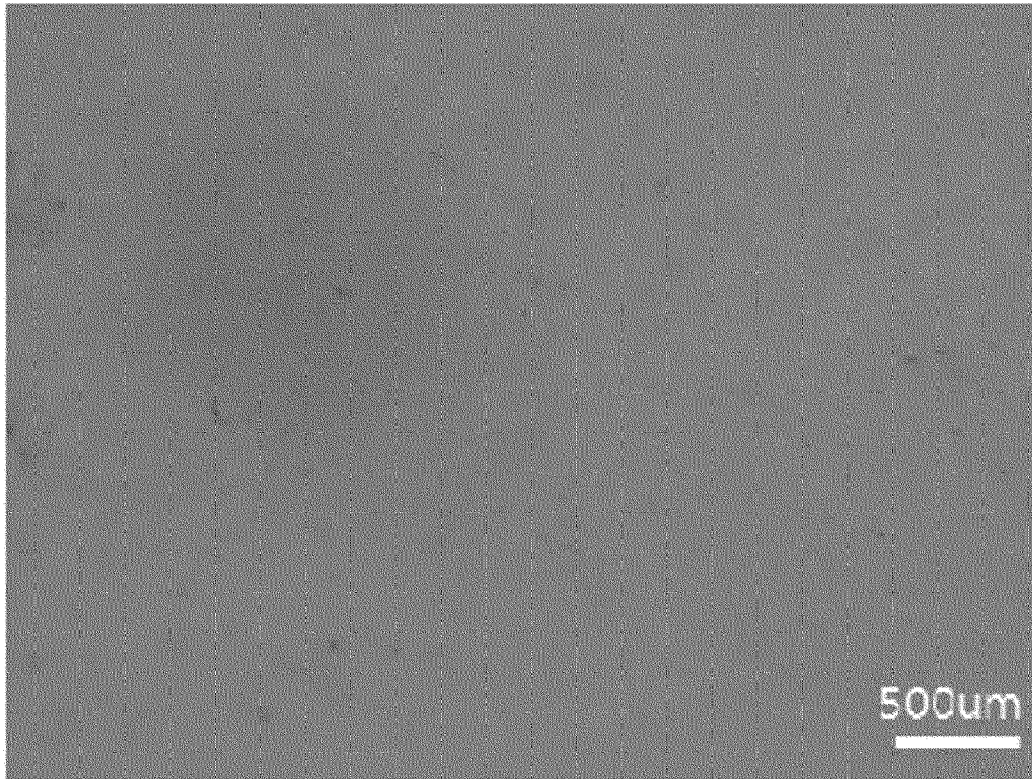
[도5]



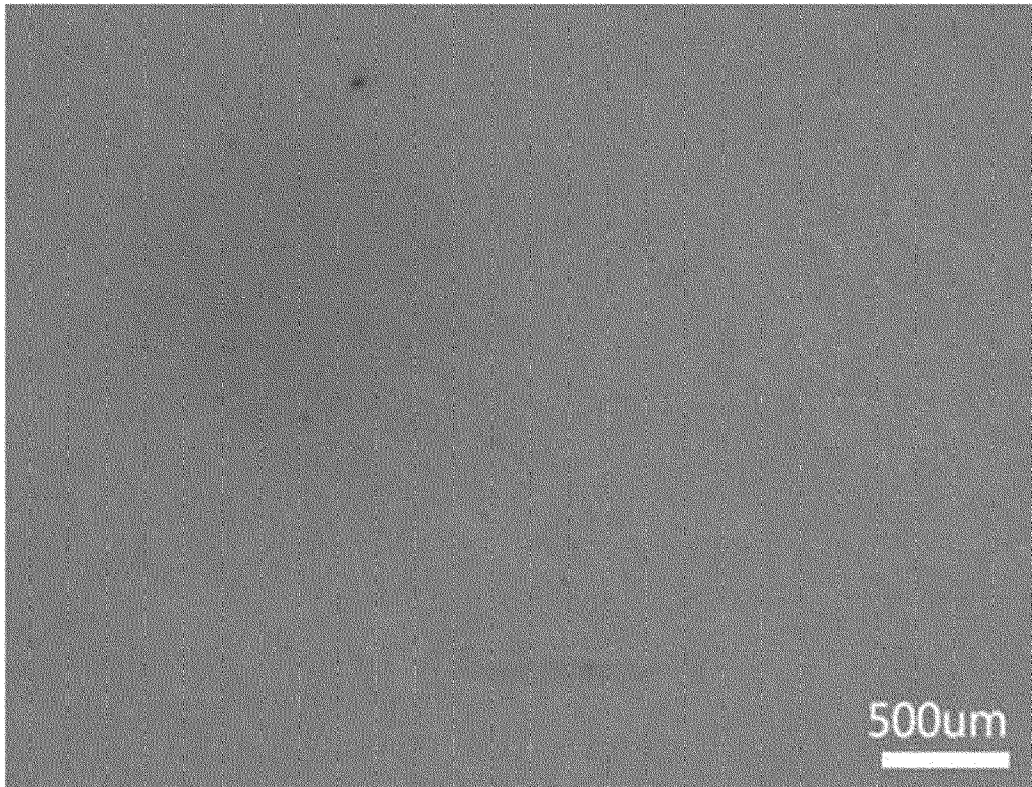
[도6]



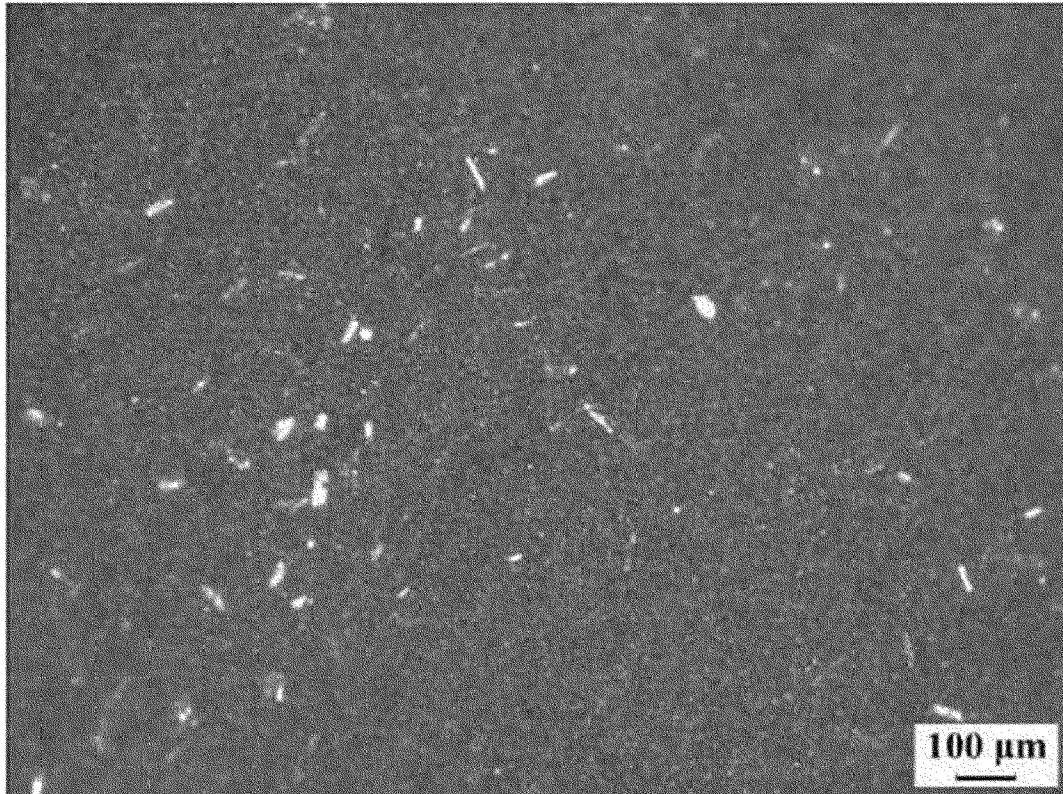
[도7]



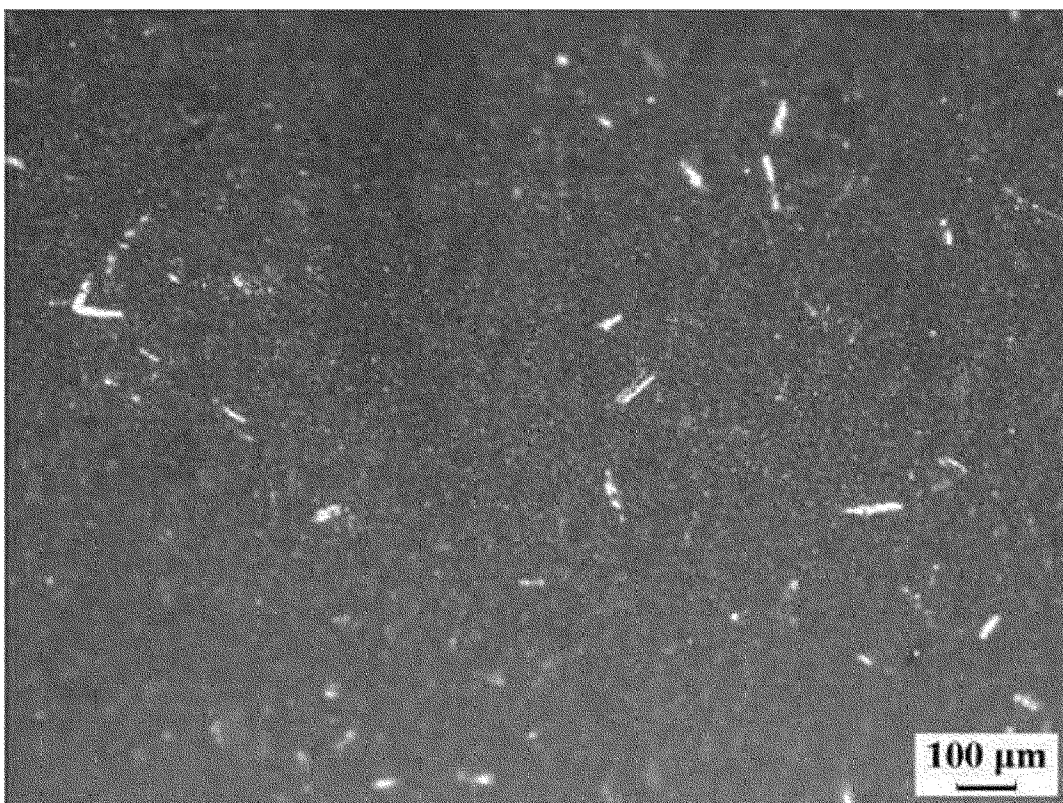
[도8]



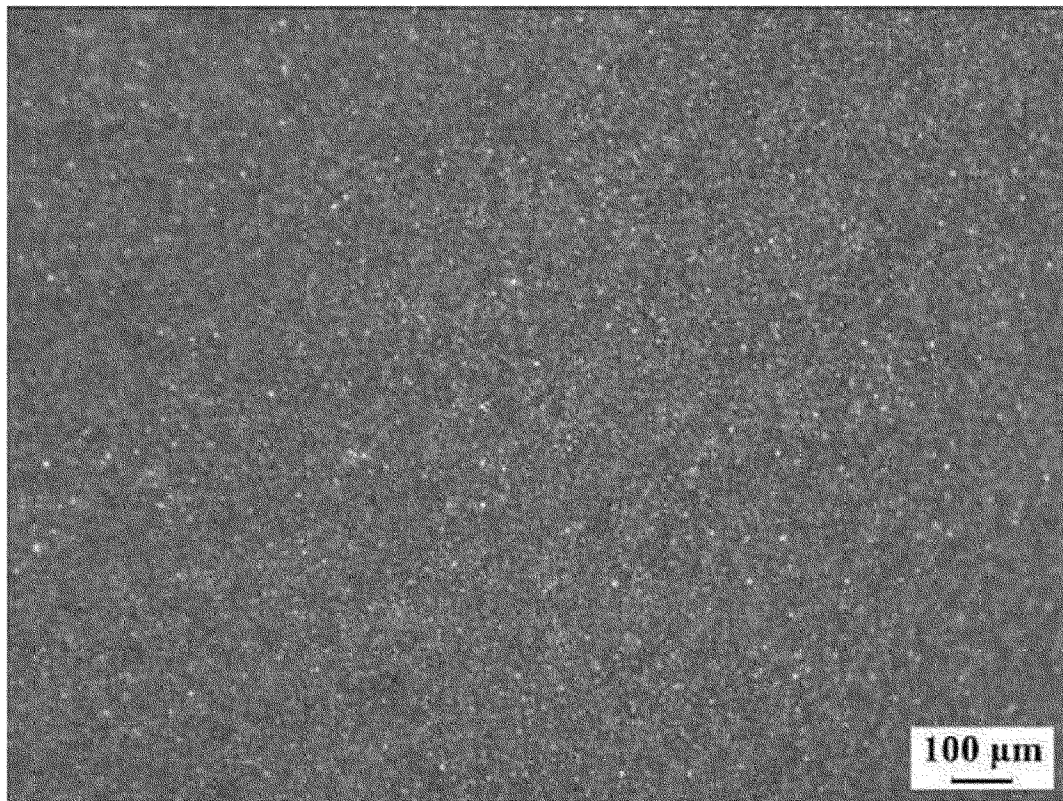
[도9]



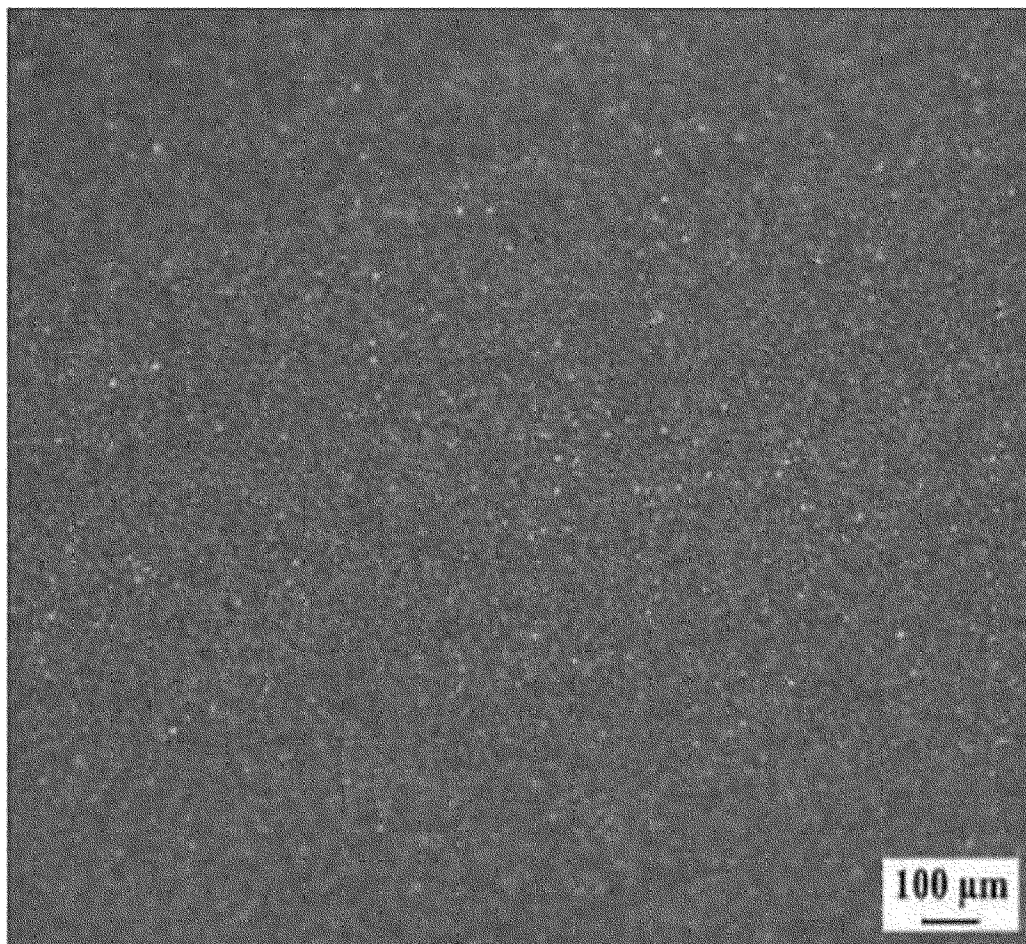
[도10]



[도11]



[도12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/013765**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C08L 91/06(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, C08K 5/105(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)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)

C08L 91/06; B22F 3/10; B28B 1/24; B22F 3/22; B22F 3/02; B22F 1/00; C08L 23/08; C08L 101/00; C08K 5/105

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: powder, metallurgy, benzoic acid, naphthalene, polyethylene, polypropylene, wax, surfactant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103642253 A (HUNAN UNIVERSITY) 19 March 2014 See paragraphs [0011]-[0012]; and claims 1-2.	1-9
A	KR 10-2007-0018026 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 13 February 2007 See claims 1, 3-5, 20, 22-24, 27, 32-33, 36; and table 1.	1-9
A	US 2009-0129961 A1 (LAVOIE, Larry E. et al.) 21 May 2009 See paragraphs [0021]-[0022]; and claims 1, 5-10, 16, 22.	1-9
A	KR 10-2003-0020608 A (ETA NEW MATERIAL CO., LTD.) 10 March 2003 See abstract; and claim 1.	1-9
A	KR 10-2015-0125874 A (PIM KOREA CO., LTD.) 10 November 2015 See claims 1-4, 7-8, 10.	1-9



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

23 FEBRUARY 2017 (23.02.2017)

Date of mailing of the international search report

23 FEBRUARY 2017 (23.02.2017)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/013765

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 103642253 A	19/03/2014	CN 103642253 B	27/04/2016
KR 10-2007-0018026 A	13/02/2007	EP 1722910 A1	22/11/2006
		EP 1722910 B1	26/11/2008
		KR 10-1115225 B1	21/02/2012
		US 2005-0196312 A1	08/09/2005
		US 2007-0065329 A1	22/03/2007
		US 2007-0068340 A1	29/03/2007
		US 7585348 B2	08/09/2009
		US 7585458 B2	08/09/2009
		US 7691174 B2	06/04/2010
		WO 2005-087412 A1	22/09/2005
US 2009-0129961 A1	21/05/2009	US 7883662 B2	08/02/2011
KR 10-2003-0020608 A	10/03/2003	NONE	
KR 10-2015-0125874 A	10/11/2015	KR 10-1626878 B1	03/06/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 91/06(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, C08K 5/105(2006.01)i, B22F 1/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 91/06; B22F 3/10; B28B 1/24; B22F 3/22; B22F 3/02; B22F 1/00; C08L 23/08; C08L 101/00; C08K 5/105

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: 분말, 야금, 벤조산, 나프탈렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 왁스, 계면활성제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CN 103642253 A (HUNAN UNIVERSITY) 2014.03.19 단락 [0011]-[0012]; 및 청구항 1-2 참조.	1-9
A	KR 10-2007-0018026 A (바텔리 메모리얼 인스티튜트) 2007.02.13 청구항 1, 3-5, 20, 22-24, 27, 32-33, 36; 및 표 1 참조.	1-9
A	US 2009-0129961 A1 (LAVOIE, LARRY E. 등) 2009.05.21 단락 [0021]-[0022]; 및 청구항 1, 5-10, 16, 22 참조.	1-9
A	KR 10-2003-0020608 A ((주) 이타 신소재) 2003.03.10 요약; 및 청구항 1 참조.	1-9
A	KR 10-2015-0125874 A (한국피아이엠(주)) 2015.11.10 청구항 1-4, 7-8, 10 참조.	1-9

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 02월 23일 (23.02.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 02월 23일 (23.02.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 103642253 A	2014/03/19	CN 103642253 B	2016/04/27
KR 10-2007-0018026 A	2007/02/13	EP 1722910 A1	2006/11/22
		EP 1722910 B1	2008/11/26
		KR 10-1115225 B1	2012/02/21
		US 2005-0196312 A1	2005/09/08
		US 2007-0065329 A1	2007/03/22
		US 2007-0068340 A1	2007/03/29
		US 7585348 B2	2009/09/08
		US 7585458 B2	2009/09/08
		US 7691174 B2	2010/04/06
		WO 2005-087412 A1	2005/09/22
US 2009-0129961 A1	2009/05/21	US 7883662 B2	2011/02/08
KR 10-2003-0020608 A	2003/03/10	없음	
KR 10-2015-0125874 A	2015/11/10	KR 10-1626878 B1	2016/06/03