



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월07일

(11) 등록번호 10-2507085

(24) 등록일자 2023년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 251/02 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01) C08F 220/02 (2006.01)

C08F 220/32 (2006.01) C08F 220/34 (2006.01)

C08F 222/10 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 251/02 (2013.01)

C08F 2/48 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0114829

(22) 출원일자 2022년09월13일

심사청구일자 2022년09월13일

(56) 선행기술조사문헌

US20160136887 A1

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 최인선

(54) 발명의 명칭 나노 셀룰로오스 섬유를 유효성분으로 포함하는 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물

(57) 요약

본 발명은 나노 셀룰로오스 섬유를 유효성분으로 포함하는 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물에 관한 것으로, 폐종이류를 산 또는 염기로 처리하여 수득한 나노 셀룰로오스 섬유를 유효성분으로 포함하여, 3D 프린팅 출력물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/02 (2013.01)
C08F 220/32 (2022.08)
C08F 220/343 (2022.08)
C08F 222/1063 (2020.02)
C08F 222/1065 (2020.02)
C08F 290/06 (2013.01)
C08F 290/062 (2013.01)
C08F 290/064 (2013.01)
C08F 290/067 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

US20200139618 A1*
US20210024722 A1
US20200016826 A1
KR1020190032633 A
Preparation of cellulose nanocrystals
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

나노 셀룰로오스 섬유, 광경화성 올리고머, 반응성 모노머, 생분해성 고분자 및 경화제를 유효성분으로 포함하고,

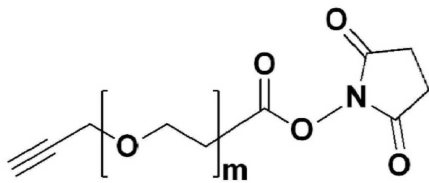
첨가제를 추가로 포함하며,

상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이며,

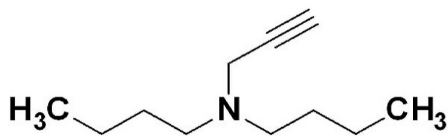
상기 광경화성 올리고머 100 중량부에 대하여, 반응성 모노머 70 내지 90 중량부, 생분해성 고분자 10 내지 30 중량부, 경화제 10 내지 30 중량부, 나노 셀룰로오스 섬유 5 내지 10 중량부, 화학식 1로 표시되는 화합물 5 내지 10 중량부 및 화학식 2로 표시되는 화합물 5 내지 10 중량부로 포함하는

친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서,

m은 1 내지 10의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노 셀룰로오스 섬유는 폐종이류를 산 또는 염기로 처리하여 수득한 것인

친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 광경화성 올리고머는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 알리파틱 우레탄 아크릴레이트, 아로마틱 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인

친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 광경화성 올리고머는 중량평균분자량이 200 내지 100,000 g/mol이고, 25℃에서 점도가 200 내지 100,000 cps인

친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 반응성 모노머는 아크릴계 단량체, 우레탄계 아크릴레이트계 단량체, 에폭시 아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인

친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물.

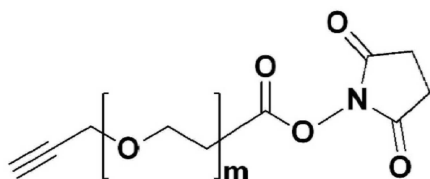
청구항 6

- 1) 폐종이류를 산 또는 염기로 처리하여 나노 셀룰로오스 섬유를 수득하는 단계;
- 2) 상기 나노 셀룰로오스 섬유에 반응성 모노머를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계;
- 3) 상기 제1 혼합물에, 60 내지 80℃에서 16 내지 20 시간 동안 가열한 광경화성 올리고머를 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및
- 4) 상기 제2 혼합물에 생분해성 고분자, 경화제, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 추가하고 혼합 및 탈포하는 단계를 포함하며,

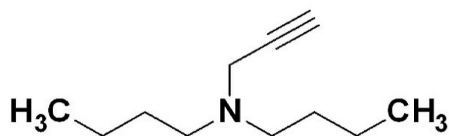
본원발명의 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물은 광경화성 올리고머 100 중량부에 대하여, 반응성 모노머 70 내지 90 중량부, 생분해성 고분자 10 내지 30 중량부, 경화제 10 내지 30 중량부, 나노 셀룰로오스 섬유 5 내지 10 중량부, 화학식 1로 표시되는 화합물 5 내지 10 중량부 및 화학식 2로 표시되는 화합물 5 내지 10 중량부로 포함하는

친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서,

m은 1 내지 10의 정수이다.

청구항 7

제1항 내지 제5항에 따른 조성물을 포함하며,

3D 프린터를 이용하여 출력된 출력물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 나노 셀룰로오스 섬유를 유효성분으로 포함하는 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 폐종이류를 산 또는 염기로 처리하여 수득한 나노 셀룰로오스 섬유를 유효성분으로 포함하여, 3D 프린팅 출력물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 나노 셀룰로오스 섬유를 유효성분으로 포함하는 친환경 3D

프린터용 광경화성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 현재 세계 산업기술의 핵심 트렌드라고 꼽는다면 3D 프린터를 빼놓을 수 없다. 이에 3D 프린터는 향후 부가가치가 높은 산업으로의 발전이 예상됨에 따라 각국의 많은 업체들이 하드웨어(H/W)와 소프트웨어(S/W)를 자체개발하고자 부단한 노력을 하고 있는 실정이다.
- [0003] 구체적으로, 3D 프린팅은 광경화성 조성물을 3D 프린터로 인쇄한 후 자외선(UV) 또는 전자선의 에너지 조사에 의한 경화 반응을 수행하고 그러한 인쇄 및 경화 과정을 연속적으로 반복하여 입체물을 형성하는 기술로서, 차량부품, 미세 유체역학 재료, 치아 및 혈관모사 재료, 웨어러블 디바이스 재료, 로봇공학 재료 및 기타 다양한 제품에 응용되고 있는 기술로, 이러한 3D 프린팅으로 입체물을 형성하기 위한 조성물은 활성 에너지선에 의한 경화 감도가 높아야 하고, 점도가 낮아 취급성이 우수해야 할 뿐만 아니라, 경화 시, 체적 수축율이 작아야 하고, 경화하여 얻어지는 입체물이 의도하는 목적에 따라 일정 수준의 경도, 신장율, 강도 등의 물성을 구현해야 하는 등 여러가지 특성이 요구된다.
- [0004] 이러한, 3D 프린팅의 장점은 하나의 제품만을 생산하는 경우에도 생산 비용이 비교적 적게 들고, 어떤 모양의 제품이든 자유롭게 만들어낼 수 있다는데 있다. 기존의 모형 제조 기술에서는 틀을 만든 후, 틀을 이용하여 제품을 생산하기 때문에 하나의 제품을 만드는데 소요되는 비용이 매우 크지만, 3D 프린팅 기술은 틀 없이 원료를 한겹씩 적층하여 제품을 생산하기 때문에 다품종 소량생산에 매우 적합하다. 또한, 3D 프린팅 기술에 의하면, 아무리 복잡한 모양의 제품이라도 간단하게 생산할 수 있기 때문에, 3D 프린팅 기술을 이용하여 생산할 수 있는 제품의 종류는 사실상 무궁무진하다고 할 수 있다. 그로 인해, 3D 프린팅 기술은 제조업, 의료, IT 분야 등 다방면에서 기술의 패러다임을 바꾸며, 산업 혁신을 이끌 것으로 기대되고 있다.
- [0005] 이러한 3D 프린팅 방식 중 하나로써, 현재 널리 보급된 유형의 3D 프린팅 방식으로 FDM(Fused Deposition Modeling) 방식이 있다. FDM 방식은 플라스틱 소재의 필라멘트를 열로 녹여 압출한 후 상온에서 굳혀 물체를 쌓아올리는 방식이다. 그러나 이러한 FDM 방식은 기계적인 움직임이 많기 때문에, 실제 형상 제작 과정에서 실패율이 높은 단점을 갖는다.
- [0006] 이러한 문제를 해소하고자 최근 등장한 3D 프린팅 기술이 광경화를 이용하여 프린팅하는 기술이다. 광경화 3D 프린팅 기술의 대표적인 예로 SLA(Stereo Lithography Apparatus) 방식 또는 DLP(Digital Light Processing) 방식이 존재한다.
- [0007] SLA 방식은 고밀도의 레이저를 조사하여 레진을 원하는 모양으로 경화시키는 방식이며, DLP는 고밀도의 레이저 대신, 광 프로젝터를 이용하여 레진을 경화시키는 방식으로 SLA와 같이 특정 초점이 아닌 면적으로 광을 조사하여 레진을 경화시키는 방식이다.
- [0008] 구체적으로, 상기 SLA 또는 DLP 방식의 3D 프린터는 아크릴, 우레탄, 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 광경화성 고분자(photopolymer) 수지에 빛(가시광선)을 조사하여 3차원 형상의 플라스틱 조형물을 제작하는 것으로, CAD 시스템으로 모델링한 3차원 형상을 0.05 내지 0.1mm 두께의 다수의 층으로 분할한 후, 이들 각 층을 슬라이스 데이터(slice data)로 변경하고, 이를 사용하여 광경화성 수지에 빛을 조사하면서 한층 또 한층 차례로 경화시키면서 적층함으로써 조형물을 완성하는 방식으로 각종 형태의 플라스틱 모델을 제조하고 있다.
- [0009] 그러나, 현재까지 이러한 광경화 방식 3D 프린터에 이용되는 원료는 매우 한정적이고, 다양한 3D 조형물을 제작하기 위한 원료 조성물에 한계가 있는 바, 최근 이에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다.
- [0010] 더 나아가, 특히 광경화형 적층 방식을 이용하는 3D 프린팅 기술은 표면 조도가 우수하여 복잡한 형상의 성형물로 제조될 필요성이 있는 의약 분야에 다수 적용하려는 시도가 계속되고 있다.
- [0011] 다만, 종래 3D 프린터용 소재를 이용하는 경우, 출력물에 대한 물리적 특성의 한계로 인해 의학 분야에 적용하기 어려운 문제가 있는 바, 다양한 의학 분야에 적용할 수 있는 광경화형 3D 프린터용 소재의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) KR 10-2020-0120992 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 나노 셀룰로오스 섬유를 유효성분을 포함하는 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적은 폐종이류를 산 또는 염기로 처리하여 수득한 나노 셀룰로오스 섬유를 유효성분으로 포함하여, 3D 프린팅 출력물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 다른 목적은 상기 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물을 이용하여 3D 프린터에 의해 출력된 출력물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물은 나노 셀룰로오스 섬유, 광경화성 올리고머, 반응성 모노머, 생분해성 고분자 및 경화제를 유효성분으로 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 나노 셀룰로오스 섬유는 폐종이류를 산 및/또는 염기로 처리하여 수득할 수 있다.
- [0019] 상기 광경화성 올리고머는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 알리파틱 우레탄 아크릴레이트, 아로마틱 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0020] 상기 광경화성 올리고머는 중량평균분자량이 200 내지 100,000 g/mol이고, 25℃에서 점도가 200 내지 100,000 cps인 것이다.
- [0021] 상기 반응성 모노머는 아크릴계 단량체, 우레탄계 아크릴레이트계 단량체, 에폭시 아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물의 제조방법은 1) 폐종이류를 산 및/또는 염기로 처리하여 나노 셀룰로오스 섬유를 수득하는 단계; 2) 상기 나노 셀룰로오스 섬유에 반응성 모노머를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; 3) 상기 제1 혼합물에, 60 내지 80℃에서 16 내지 20 시간 동안 가열한 광경화성 올리고머를 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및 4) 상기 제2 혼합물에 생분해성 고분자 및 경화제를 추가하고 혼합 및 탈포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 출력물은 상기 광경화성 조성물을 포함하며, 3D 프린터를 이용하여 출력된 것이다.
- [0025] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 발명의 3D 프린팅은 3D 디지털 데이터를 이용하여 소재를 적층하여 3차원 물체를 제조하는 프로세스를 말한다. 본 명세서에는 3D 프린팅 기술로서 DLP(Digital Light Processing), SLA(Stereo Lithography Apparatus) 및 PolyJet 방식을 중심으로 기술하나, 다른 3D 프린팅 기술에도 적용가능한 것으로 이해될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 광경화성 조성물은 광 조사에 의해 경화되는 물질로서, 가교되고 중합체 망상구조로 중합되는 고분자를 말한다. 본 명세서에서는 UV 광을 중심으로 기술하나, UV 광에 한정되지 않고 다른 광에 대해서도 적용 가능하다.
- [0028] 본 명세서 상의 용어 "폐종이류"는 버려진 종이류를 의미하는 것으로, 종이 박스, 종이컵, A4 용지 등을 포함하여 종이 소재로 이루어진 것을 모두 포함하는 것으로 정의하며, 그 종류나 크기는 제한되지 않는다. 한편, 상기 폐종이류가 폐기 전 사용되던 용도 등에 제한되는 것도 아니다.
- [0029] 본 명세서 상의 용어 "출력물"은 본 발명의 광경화성 조성물을 이용하여 3D 프린터를 통해 출력된 물품을 의미

하는 것으로, 크기, 색깔, 형태, 용도 등에 특별한 제한은 없는 것으로 정의한다.

- [0030] 종래의 3D 프린터용 광경화성 조성물은 3D 프린터를 이용하여 인쇄물을 제조 시, 경도가 작고, 내습성이 취약하고, 굴곡강도가 낮은 경우가 빈번하여 파손이나 수분에 취약하며, 수축률이 높아 치수안정성이 저하된 제품으로 제조되는 문제가 존재하였다.
- [0031] 3D 프린터는, 3D로 구현된 제품을 인쇄할 수 있는 것으로, 광경화성 수지를 이용하여 출력물을 조형하는 방식은 정밀도를 향상시킬 수 있다. 다만, 앞서 설명한 바와 같이 종래 3D 프린터용 광경화성 조성물을 사용하는 경우에는, 정밀도 향상에서 우수한 효과를 나타낼 수 있으나, 물리적, 기계적 물성이 낮고, 수분에 취약하며, 수축률이 높아 치수 안정성이 저하된 제품으로 제조되는 문제가 있어, 상업적인 용도로의 사용이 매우 제한적이었다.
- [0032] 이에, 본 발명에서는 친환경 소재를 활용하여 앞서 살핀 광경화성 조성물의 단점을 개선하여, 가정용뿐만 아니라 상업적인 용도로의 사용을 가능하게 하여, 범용적으로 손쉽게 사용이 가능하도록 하고자 한다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물은 나노 셀룰로오스 섬유, 광경화성 올리고머, 반응성 모노머, 생분해성 고분자 및 경화제를 유효성분으로 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 나노셀룰로오스는 셀룰로오스 사슬이 다발을 이루며 뻘뻘하게 결합한 나노, 마이크로미터 크기의 막대형태 입자 또는 섬유를 의미한다. 일반적으로, 나노셀룰로오스는 인장탄성계수(tensile modulus)가 강철이나 케블라(Kevlar)와 비슷하고(100~160 GPa), 밀도가 작으며 ($0.8 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$), 넓은 비표면(specific surface area)을 가지고 있는 바이오기반 소재이다. 이러한 장점들 때문에 포장 산업, 제지 산업, 여과 장치, 인공 피부, 화장품 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.
- [0035] 한편, 일반적인 셀룰로오스들은 비결정형과 결정형 영역이 반복하여 연결된 구조를 갖고 있으며, 단리방법에 의해 비결정 영역을 제거한 후 다양한 크기의 결정형 나노 셀룰로오스를 얻는다. 나노 셀룰로오스의 경우, 보통 나노미터 크기의 직경과 마이크로미터 크기의 길이이며, 천연 셀룰로오스의 결정영역의 탄성계수는 대략 130 내지 250GPa의 범위이고, 결정 구조의 인장강도는 대략적으로 0.8 내지 10GPa의 범위로 추정된다.
- [0036] 즉, 본 발명의 광경화성 조성물의 구성으로 상기 나노셀룰로오스 섬유를 포함하는 경우, 상기 조성물에 포함되는 기타 유효성분과 혼합에 따른 상승 효과로, 3D 프린터 출력물의 기계적 물성을 극대화시킬 수 있을 뿐만 아니라 내습성 또한 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0037] 상기 생분해성 고분자는 본 발명 광경화성 조성물을 이용하여 출력된 출력물의 유연성을 확보하기 위해 포함되는 것으로, 지방족 2가 산, 방향족 2가 산 또는 이들의 혼합물과 디올 화합물의 축중합으로 제조된 결정을 가지는 생분해성 폴리에스테르 화합물일 수 있으며, 구체적으로, PLA(poly lactic acid), PBS(polybutylene succinate), PBAT(Polybutylene adipate-co-terephthalate), PBAST(poly(butylene adipate-co-butylene succinate-co-butylene terephthalate)), PBGT(polybutylene glutarate-co-terephthalate), PHB(polyhydroxybutyrate) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물일 수 있다.
- [0038] 보다 구체적으로, 상기 PLA는 폴리-L-유산(PLLA), 폴리-D-유산(PDLA), 스테레오 콤플렉스 폴리유산(stereo complex PLA) 및 스테레오 블록 폴리유산(stereo block PLA)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 PLA인 것이다.
- [0039] 일반적으로, PLA는 옥수수 전분을 분해하여 얻은 유산(Lactic acid)을 모노머로 하여 에스테르 반응에 의해 제조되는 폴리에스테르계 화합물로, 상기 PLA는 L-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위, D-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위, 또는 L, D이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위로 구성될 수 있는데, PLA는 L-이성질체 및 D-이성질체 유산으로부터 유도된 반복단위를 단독(PLLA 또는 PDLA)으로 또는 조합하여 중합(스테레오 콤플렉스 PLA 또는 스테레오 블록PLA)함으로써 형성될 수 있다.
- [0040] 본 발명에서 생분해성 고분자로 PLA를 사용할 경우 상기 PLLA, PDLA, 스테레오 콤플렉스 PLA 및 스테레오 블록 PLA를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0041] 한편, 상기 경화제는 본 발명의 3D 프린터용 광경화성 조성물에 포함되어, 다양한 경화 방식을 통한 경화 공정에 이용될 수 있도록 하는 것으로서, 경화 방식에 따라 다양한 것을 사용할 수 있으며, 통상의 경화제를 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0042] 보다 구체적으로는, 상기 경화제로서 광 개시제를 사용할 수 있으며, 사용하는 광원에 맞추어 당업계에서 사용

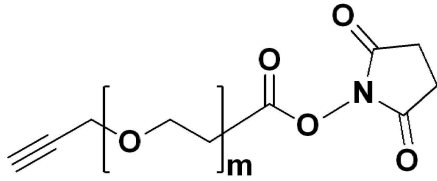
하는 것이라면 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 Irgacure 819 (Bisacryl phosphine계), Darocur TPO (Mono acryl phosphine계), Irgacure 369 (α -aminoketone계), Irgacure 184 (α -hydroxyketone계), Irgacure 907 (α -aminoketone계), Irgacure 2022 (Bis acryl phosphine/ α hydroxyketone계), Irgacure 2100 (Phosphine oxide계), Darocur ITX (isopropyl thioxanthone) 또는 이와 유사한 구조의 광개시제 등과 같은 상용품을 사용할 수 있다.

- [0043] 상기 나노 셀룰로오스 섬유는 폐종이류를 산 및/또는 염기로 처리하여 수득할 수 있다.
- [0044] 구체적으로, 본 발명 광경화성 조성물은 버려진 종이 등의 폐종이류를 3D 프린터용 소재로 활용하는 것으로, 상기 폐종이류는 일반적인 종이류, 박스류, 코팅된 종이류 등에 따라 재활용의 과정에 차이가 있으며, 박스류 및 코팅된 종이류의 같은 경우에는 재활용이 거의 불가능하여, 대부분 폐기되고 있는 실정이다.
- [0045] 상기 폐종이류의 재활용 문제를 극복하기 위해, 본 발명에서는 폐종이류를 산 또는 염기 처리하여 나노 셀룰로오스 섬유 형태로 섬유화한 후, 이를 3D 프린터용 소재의 일 구성으로 포함시킴으로써, 기타 유효성분과의 혼합에 따른 효과로 3D 프린팅 출력물의 기계적 물성 및 내습성을 향상시킬 수 있다.
- [0046] 한편, 상기 나노 셀룰로오스 섬유는 일반적으로 기계적 처리에 의해 제조될 수 있다. 그러나, 나노 셀룰로오스의 원료인 목재 또는 비목재 바이오매스는 셀룰로오스 외에 헤미셀룰로오스(hemicellulose) 및 리그닌(lignin)과 같은 물질이 상호 결합하여 단단한 구조를 형성하기 때문에, 이 구조들을 효율적으로 파쇄하기 위해 다양한 전처리 방법들이 제안되었다.
- [0047] 구체적으로, 상기 나노 셀룰로오스 섬유를 제조하기 위해 소규모 단위에서 가장 많이 사용되는 장비는 그라인더(grinder)이다. 상기 그라인더는 크게 두 개의 세라믹 그라인딩 디스크가 적절한 간격을 두고 벌어져 있고, 위의 디스크가 고정된 상태에서 아래 디스크가 빠른 속도로 회전한다. 따라서 디스크 안으로 공급된 셀룰로오스 섬유는 원심력에 의해 디스크 안에서 양 옆으로 압축된다. 이 때 디스크 양 옆에는 빠르게 회전하는 스톤(grinding stone)이 있어 셀룰로오스 섬유에 전단력과 마찰력을 작용하게 되고, 그 결과 나노화가 이루어지게 된다.
- [0048] 나아가, 가장 상용화된 기계적 처리방법으로는 고압 균질기(high-pressure homogenizer)를 이용하는 것이다. 구체적으로, 1 내지 2wt% 농도로 셀룰로오스 섬유를 증류수와 섞어 현탁액(suspension)을 만든 후, 고압 균질기로 균질화시킨다. 높은 압력으로 인해 섬유들은 얇은 슬릿 slit 을 빠르게 지나가면서 큰 전단력(shear force)과 충격력(impact force)을 받게 되고, 나노화된 섬유질의 형태로 분리된다. 고압 균질기는 빠른 속도로 많은 양의 나노섬유를 만들 수 있다는 장점이 있는 반면, 에너지 소모가 많은 단점 또한 존재한다.
- [0049] 이에, 본 발명에서는 위와 같은 단점을 인식하고 고압 균질기의 사용 시간을 줄이고, 피브릴화 효율을 향상시키기 위해, 기계적 처리를 하기 전 산 및/또는 염기 등을 처리하여 셀룰로오스 섬유를 가수분해하는 전처리 단계를 거침을 통해 기계적 처리에 사용되는 에너지를 절감할 수 있는 장점이 있다.
- [0050] 구체적으로, 본 발명의 나노 셀룰로오스 섬유는 폐종이류를 산 또는 염기로 처리함을 통해 수득할 수 있다.
- [0051] 상기 산의 종류로는 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 인산(H_3PO_4), 브롬화수소산(HBr) 및 질산(HNO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되어지는 산을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 당해분야의 통상의 기술자가 적용할 수 있는 산의 종류를 모두 포함하는 것으로 정의한다.
- [0052] 한편, 상기 염기의 종류로는 수산화 나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 및 수산화세슘(CsOH)으로 이루어진 군으로부터 선택되어지는 염기를 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 당해분야의 통상의 기술자가 적용할 수 있는 염기의 종류를 모두 포함하는 것으로 정의한다.
- [0053] 보다 구체적으로, 폐종이류를 분쇄기를 이용하여 분쇄한 후, 50 내지 90℃ 조건에서 1 내지 5시간 동안 1 내지 10wt%의 NaOH 수용액에 침지시킨다. 이후, 50 내지 80℃ 조건에서 $NaClO_2$ /actate buffer(pH=4.8)을 이용하여 표백처리(bleaching)를 진행하여 셀룰로오스 섬유를 수득한 이후, 상기 셀룰로오스 섬유를 50 내지 80 wt%의 H_2SO_4 수용액을 이용하여 30 내지 60 ℃ 조건에서 가수분해하는 단계를 거쳐, 셀룰로오스 섬유가 포함된 현탁액을 수득한다.
- [0054] 이후, 상기 현탁액 내의 셀룰로오스 섬유를 균질화하는 단계를 거친 후, 상기 현탁액을 탈수하여 응집된 고체분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유를 수득하고, 상기 고체 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유를 분산시키는 단계

를 진행하여 본 발명의 나노 셀룰로오스 섬유를 수득할 수 있다.

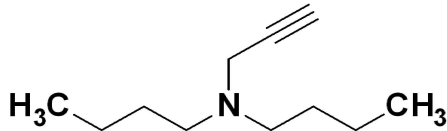
- [0055] 상기 광경화성 올리고머는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 알리파틱 우레탄 아크릴레이트, 아로마틱 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0056] 구체적으로, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA)인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니며, 통상의 기술자가 3D 프린팅용 광경화성 조성물의 일 구성으로 포함시킬 수 있는 광경화성 올리고머를 모두 포함하는 것으로 정의한다.
- [0057] 한편, 상기 광경화성 올리고머는 우수한 성형성 등을 나타내기 위해 적절한 범위의 중량평균분자량 및 점도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0058] 구체적으로, 상기 광경화성 올리고머는 중량평균분자량이 200 내지 100,000 g/mol이고, 25℃에서 점도가 200 내지 100,000 cps인 것이다. 상기 범위 내에서 우수한 성형성을 나타낼 수 있는 장점이 있다.
- [0059] 한편, 상기 반응성 모노머는 아크릴계 단량체, 우레탄계 아크릴레이트계 단량체, 에폭시 아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0060] 본 발명의 광경화성 조성물은 상기 광경화성 올리고머 성분과 함께 반응성 모노머를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 반응성 모노머는, 본 발명의 광경화성 조성물의 점도를 조절하여 작업성을 개선하거나, 또는 경화 반응시에 가교 또는 부가 중합에 의하여 경화 구조물의 일부가 될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 구체예에서 사용할 수 있는 상기 반응성 모노머의 구체적인 예에는 아크릴계 단량체, 우레탄계 아크릴레이트계 단량체, 에폭시 아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이 포함될 수 있으며, 구체적으로는 단관능 또는 다관능성 아크릴레이트를 반응성 모노머로 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 한편, 상기 단관능 또는 다관능성 아크릴레이트는 아크릴산 알킬에스테르; (메타)아크릴산 아릴 에스테르; (폴리)알킬렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산 알콕시알킬 에스테르; 헥세로사이클릭 (메타)아크릴레이트; 및 다관능성 아크릴레이트 중에서 반응 목적을 고려하여 적절히 선택될 수 있다. 보다 구체적으로 반응성 모노머의 예에는, 아크릴로일모르폴린(acryloylmorpholine), 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate), 이소보닐 메타아크릴레이트(isobornyl methacrylate), 테트라하이드로퓨퓨릴 아크릴레이트(tetrahydrofurfuryl acrylate), 2-페녹시에틸 아크릴레이트(2-phenoxyethyl acrylate), 스테아릴 아크릴레이트(stearyl acrylate), 카프로락톤 아크릴레이트(caprolactone acrylate), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(tripropylene glycol diacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate), 및 디펜타에리쓰리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexaacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 예시에 국한되지 않는다.
- [0063] 바람직하게는 본 발명의 광경화성 조성물은 광경화성 올리고머 100 중량부에 대하여, 반응성 모노머 70 내지 90 중량부, 생분해성 고분자 10 내지 30 중량부, 경화제 10 내지 30 중량부 및 나노 셀룰로오스 섬유 5 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [0064] 상기 중량 범위 내에서, 각 유효성분의 조합에 따른 상승 효과로, 출력물의 물리적 강도를 극대화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 내습성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0065] 다만, 상기 중량 범위를 초과하거나, 상기 중량 범위 미만인 경우 그 효과가 미미할 수 있다.
- [0066] 한편, 본 발명의 광경화성 조성물은 상기 나노 셀룰로오스 섬유, 광경화성 올리고머, 반응성 모노머, 생분해성 고분자 및 경화제 외에 추가적으로 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 첨가제는 열적 및 산화 안정성, 저장 안정성, 표면 특성, 유동 특성 및 공정 특성 등을 향상시키기 위한 레벨링제, 슬립제 또는 안정화제 등을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니며, 통상의 기술자가 출력물의 물성 등을 향상시키기 위해 추가적으로 포함시킬 수 있는 구성인 한 특별히 제한되지 않는다.
- [0068] 바람직하게는 본 발명의 광경화성 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 첨가제로 포함할 수 있다:

[0069] [화학식 1]



[0070]

[0071] [화학식 2]



[0072]

[0073] 여기서,

[0074] m은 1 내지 10의 정수이다.

[0075] 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물을 본 발명 광경화성 조성물의 추가적 첨가제로 포함시키는 경우, 나노 셀룰로오스 섬유 등과 혼합되어 출력물의 기계적 물성 및 내수성을 극대화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 출력물의 항균효과를 추가적으로 부여할 수 있는 장점이 있다.

[0076] 보다 바람직하게는 상기 첨가제는 상기 광경화성 올리고머 100 중량부에 대하여, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 5 내지 10 중량부 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 5 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.

[0077] 상기 중량 범위에 의하는 경우, 각 유효 성분 간의 혼합에 따른 상승 효과로 출력물의 기계적 물성 및 내수성을 보다 극대화시킬 수 있으며, 출력물의 항균 효과 또한 극대화시킬 수 있는 장점이 있다.

[0078] 다만, 상기 중량범위 미만 또는 상기 중량범위를 초과하여 포함되는 경우, 그 효과가 미미할 수 있다.

[0079] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물의 제조방법은 1) 폐종이류를 산 및/또는 염기로 처리하여 나노 셀룰로오스 섬유를 수득하는 단계; 2) 상기 나노 셀룰로오스 섬유에 반응성 모노머를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; 3) 상기 제1 혼합물에, 60 내지 80℃에서 16 내지 20 시간 동안 가열한 광경화성 올리고머를 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및 4) 상기 제2 혼합물에 생분해성 고분자 및 경화제를 추가하고 혼합 및 탈포하는 단계를 포함할 수 있다.

[0080] 상기 1) 단계는 폐종이류를 산 및/또는 염기로 처리하여 나노 셀룰로오스 섬유를 수득하는 단계로, 폐종이류를 분쇄기를 이용하여 분쇄한 후, 50 내지 90℃ 조건에서 1 내지 5시간 동안 1 내지 10wt%의 NaOH 수용액에 침지시킨다. 이후, 50 내지 80℃ 조건에서 NaClO₂/actate buffer(pH=4.8)을 이용하여 표백처리(bleaching)를 진행하여 셀룰로오스 섬유를 수득한 이후, 상기 셀룰로오스 섬유를 50 내지 80 wt%의 H₂SO₄ 수용액을 이용하여 30 내지 60℃ 조건에서 가수분해하는 단계를 거쳐, 셀룰로오스 섬유가 포함된 현탁액을 수득한다.

[0081] 이후, 상기 현탁액 내의 셀룰로오스 섬유를 균질화하는 단계를 거친 후, 상기 현탁액을 탈수하여 응집된 고체분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유를 수득하고, 상기 고체 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유를 분산시키는 단계를 진행하여 본 발명의 나노 셀룰로오스 섬유를 수득할 수 있다.

[0082] 상기 2) 단계는 상기 나노 셀룰로오스 섬유에 반응성 모노머를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계로, 상기 반응성 모노머에 나노 셀룰로오스 섬유가 균일하게 분산된 형태로, 팁 초음파 처리기를 통해 700 내지 800w의 출력으로 30초 내지 90 초 동안 분산 공정을 진행할 수 있다.

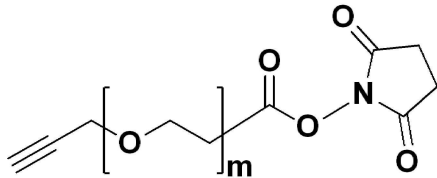
[0083] 상기와 같은 공정이 아닌 다른 분산 공정으로 진행 시, 나노 셀룰로오스 섬유가 균일하게 분산되지 않고, 분산 안정성이 떨어져 시간의 경과 시, 제1 혼합물이 층 분리가 일어나게 된다. 즉 상기와 같은 분산 방법에 의해 분산 시 균일하게 분산될 뿐 아니라, 우수한 안정성을 나타낼 수 있는 장점이 있다.

[0084] 이후, 60 내지 80℃의 오븐에서 16 내지 20 시간 동안 가열한 광경화성 올리고머를 상기 제1 혼합물에 혼합하여, 제2 혼합물을 제조한다. 상기 광경화성 올리고머는 점도가 높아 상온에서 혼합이 어려운 바, 오븐에서 가열, 혼합하는 특징이 있다.

[0085] 이후, 상기 제2 혼합물에 생분해성 고분자 및 경화제를 추가하고, 페이스트 믹서를 사용하여 혼합 및 탈포하여 본 발명의 광경화형 조성물을 제조할 수 있다.

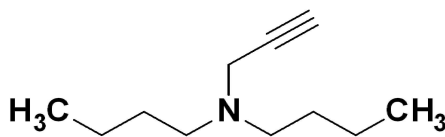
[0086] 보다 구체적으로, 상기 제2 혼합물에 생분해성 고분자, 경화제, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 추가하고, 페이스트 믹서를 사용하여 혼합 및 탈포하여 본 발명의 광경화형 조성물을 제조할 수 있다:

[0087] [화학식 1]



[0088]

[0089] [화학식 2]



[0090]

[0091] 여기서,

[0092] m은 1 내지 10의 정수이다.

[0093] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 출력물은 상기 광경화성 조성물을 포함하며, 3D 프린터를 이용하여 출력된 것이다.

[0094] 구체적으로, 상기 출력물은 본 발명의 상기 광경화성 조성물을 이용하여 3D 프린터를 통해 출력된 산물이다.

[0095] 그 예로 의료 산업 분야의 인공 치아, 인공 뼈, 인공 관절 등의 보형물, 패션 산업 분야의 구두, 의류 등의 시제품 견본, 건축 산업 분야의 건축 모형 등이 있으며, 각종 캐릭터, 장난감, 휴대폰 케이스 등을 포함할 수 있는 것으로 그 적용 분야, 용도, 크기 등은 제한되는 것은 아니며, 통상의 기술자가 본 발명의 광경화성 조성물을 이용하여 3D 프린터를 통해 출력할 수 있는 출력물이라면 그 종류는 특별히 제한되지 않는 것으로 정의한다.

[0096] 상기 출력물은 본 발명의 광경화성 조성물을 포함하고, 특히 나노 셀룰로오스 섬유 등을 포함하여, 출력물의 기계적 물성 및 내습성이 우수한 장점이 있다.

발명의 효과

[0097] 본 발명의 나노 셀룰로오스 섬유를 유효성분으로 포함하는 친환경 3D 프린터용 광경화성 조성물에 의하면 폐종이류를 산 또는 염기로 처리하여 수득한 나노 셀룰로오스 섬유를 유효성분으로 포함하여, 3D 프린팅 출력물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0098] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0099] **제조예**

[0100] **나노 셀룰로오스 섬유의 제조**

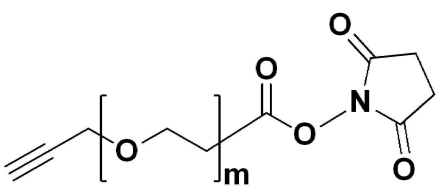
[0101] 폐기되는 A4 용지를 분쇄기를 이용하여 분쇄한 후, 80℃ 조건에서 3 시간 동안 10wt%의 NaOH 수용액에 침지시켰다. 이후, 80℃ 조건에서 NaClO₂/actate buffer(pH=4.8)을 이용한 표백처리(bleaching)를 진행하여 셀룰로오스 섬유를 수득한 이후, 상기 셀룰로오스 섬유를 50℃ 조건에서 50 wt%의 황산(H₂SO₄) 수용액에 침지시켜 가수분해하는 단계를 거쳐 셀룰로오스 섬유가 포함된 현탁액을 수득하였다. 이후, 상기 현탁액 내의 셀룰로오스 섬유를

고압균질기(High pressure homogenizer)를 이용하여 1,000 bar 조건에서 균질화하는 단계를 거친 후, 상기 현탁액을 열풍 건조기를 통한 μ 수 과정을 진행하여 응집된 고체분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유를 수득하였다. 이후, 상기 고체 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유를 10,000rpm 조건의 에어 제트-밀(Air jet-mill)을 이용하여 분산시키는 단계를 진행하여 본 발명의 나노 셀룰로오스 섬유를 수득하였다.

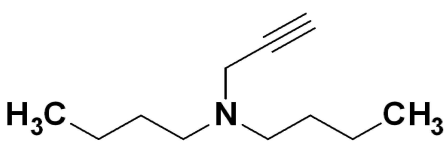
광경화성 조성물의 제조

상기 나노 셀룰로오스 섬유에 반응성 모노머(이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate))를 혼합하고, 텀 초음파 처리기를 통해 800w의 출력으로 90 초 동안 분산 공정을 진행하여, 제1 혼합물을 제조하였다. 이후, 80℃ 오븐에서 20 시간동안 가열 과정을 거쳐 유동성이 확보된 광경화성 올리고머(폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(PPGDA))를 혼합하여, 제2 혼합물을 제조하였다. 이후, 상기 제2 혼합물에 생분해성 고분자(PLA), 경화제(Irgacure 819), 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 혼합하고, 페이스트 믹서를 사용하여 혼합 및 탈포하였다:

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서,

m은 5 이다.

한편, 상기 광경화성 조성물에 포함되는 각 유효성분의 중량 범위는 하기 표 1과 같다.

표 1

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	비교예
광경화성 올리고머	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
반응성 모노머	65	70	80	90	95	80	80	80	80	80	80
생분해성 고분자	8	10	20	30	35	20	20	20	20	20	20
경화제	8	10	20	30	35	20	20	20	20	20	20
나노 셀룰로오스 섬유	3	5	7.5	10	12	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	-
화학식 1로 표시되는 화합물	-	-	-	-	-	3	5	7.5	10	12	-
화학식 2로 표시되는 화합물	-	-	-	-	-	3	5	7.5	10	12	-

(단위: 중량부)

실험예

물성평가 실험 1

- [0116] 인장 시험 조건
- [0117] 시험 방법: ASTM D638
- [0118] 시험 기기: Universal Testing Machine
- [0119] 시험 속도: 50mm/min
- [0120] 그립 간 거리: 115mm
- [0121] 로드셀: 3000N
- [0122] 탄성구간: (0.05 ~ 0.25)%
- [0123] 항복점: 0.2% offset
- [0124] 시험환경: (23±2)℃, (50±5)% R.H.
- [0125] 상기 실험은 한국고분자시험연구소에 의뢰하여 실험을 진행하였으며, 시편은 상기 표 1의 T1 내지 T10 및 비교예의 광경화성 조성물을 DLP 방식을 이용하여, ISO 20795-2 기준의 시편으로 출력하여 제공하였다.
- [0126] 인장 시험 등의 결과는 하기 표 2와 같다.

표 2

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	비교예
인장강도(MPa)	47.58	55.87	59.54	57.55	46.54	47.54	67.45	70.12	69.48	47.55	40.54
연신율(%)	38.45	41.54	45.45	40.55	37.54	36.71	50.12	54.21	50.98	38.11	31.55
탄성계수(MPa)	1700	1850	1880	1840	1710	1700	1995	2000	1989	1705	1550

- [0129] 상기 표 2에 따르면, 본 발명의 광경화성 조성물을 이용한 경우, 인장 강도가 우수한 것을 확인할 수 있으며, 보다 구체적으로, T2 내지 T4 및 T7 내지 T9의 경우 더 우수한 인장 시험 결과를 나타냄을 확인하였다.

[0130] 물성평가 실험 2

- [0131] 한편, 경도, 굴곡 강도 및 흡수도에 대해서도 추가적 실험을 진행하였으며, 그 측정방법은 하기와 같고, 그 결과를 표 3에 나타내었다:

- [0132] 쇼어경도
- [0133] 쇼어경도는 ASTM D2240의 방법으로 측정하였다.
- [0134] 굴곡강도
- [0135] 굴곡강도는 ASTM D790의 방법으로 측정하였다.
- [0136] 흡수도
- [0137] 흡수도는 ISO20795-1의 방법으로 측정하였다.

표 3

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	비교예
경도(shore D)	79.5	85.5	88.9	84.2	79.9	78.9	94.4	97.5	96.5	79.1	75.1
굴곡강도(MPa)	139.5	150.4	154.6	151.5	140.5	140.7	162.4	165.4	163.5	141.8	135.4
흡수도(ug/mm ³)	30.4	17.5	14.5	15.5	29.4	28.5	5.4	4.8	5.9	14.9	33.5

- [0140] 상기 표 3에 따르면, 본 발명의 광경화성 조성물을 이용한 경우, 굴곡 강도나 흡수도 면에서 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있으며, 보다 구체적으로, T2 내지 T4 및 T7 내지 T9의 경우 그 효과가 극대화됨을 확인하였다.
- [0141] **항균 효과 실험**
- [0142] *Acinetobacter baumannii*를 대상 균주로 하여, 항균 효과를 실험하였다.
- [0143] 구체적으로, 상기 T1 내지 T10 및 비교예의 광경화성 조성물을 3D 프린터로 출력한 시편에 상기 *Acinetobacter baumannii* 10^7 마리를 접종하고, 24 시간이 경과한 후, 미생물의 양을 확인하여 항균 효과를 확인하였다.
- [0144] 구체적으로, 미생물의 양이 10^3 마리 이하인 경우를 ◎로, 미생물의 양이 10^5 마리 이하인 경우를 ○로, 미생물의 양이 10^5 마리를 초과하는 경우 △로 평가하였다.
- [0145] 그 결과는 하기 표 4와 같다.

표 4

[0146]		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	비교예
	항균도	△	△	△	△	△	○	◎	◎	◎	○	△

- [0147] 상기 표 4를 참조할 때, 본 발명의 광경화성 조성물에 추가 첨가제가 포함되는 경우, 항균 효과가 우수함을 확인하였고, 특히 T7 내지 T9의 범위에서 그 효과가 극대화됨을 확인하였다.
- [0149] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.