(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 3 월 18 일 (18.03.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/049901 A1

(51) 국제특허분류:
C08J 3/12 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01) *B29B 11/14* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/012291

(22) 국제출원일: 2020 년 9 월 11 일 (11.09.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0112897 2019 년 9 월 11 일 (11.09.2019) KR

(71) 출원인: (주)엘지하우시스 (**LG HAUSYS, LTD.**) [KR/KR]; 04637 서울시 중구 후암로 98, Seoul (KR).

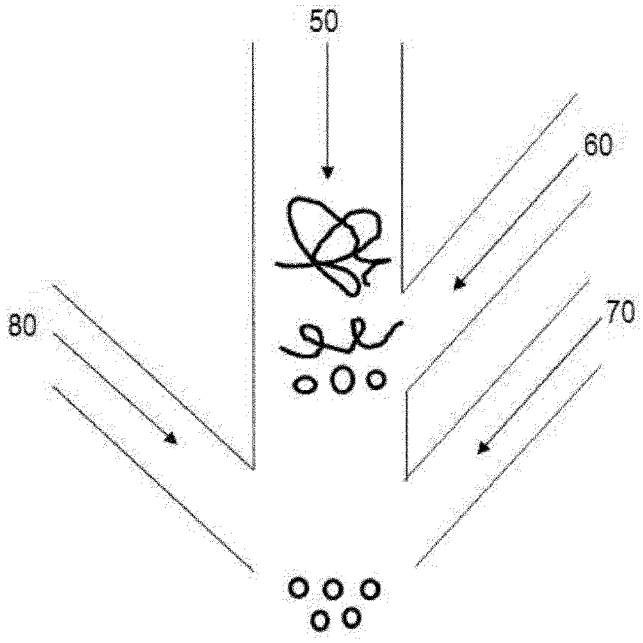
(72) 발명자: **임재호 (LIM, Jae Ho)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30, 엘지하우시스 연구소, Seoul (KR). **강성용 (KANG, Sung Yong)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30, 엘지하우시스 연구소, Seoul (KR). **김민경 (KIM, Min Gyung)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30, 엘지하우시스 연구소, Seoul (KR). **고유진 (GO, Yu Jin)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30, 엘지하우시스 연구소, Seoul (KR). **송재한 (SONG, Jae Han)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30, 엘지하우시스 연구소, Seoul (KR). **최준호 (CHOI, Jun Ho)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30, 엘지하우시스 연구소, Seoul (KR). **공효재 (KONG, Hyo Jae)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30, 엘지하우시스 연구소, Seoul (KR). **황윤환 (HWANG, Yun Hwan)**; 07796 서울시 강서구 마곡중앙10로 30, 엘지하우시스 연구소, Seoul (KR).

(74) 대리인: **김성호 등 (KIM, Sung Ho** et al.); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 홍은빌딩) (워너비특허법률사무소), 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, IT, JO, 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,

(54) **Title:** THERMOPLASTIC POLYMER PARTICLES AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) **발명의 명칭:** 열가소성 고분자 입자 및 이의 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for preparing thermoplastic polymer particles, the method comprising the steps of: (1) extruding a thermoplastic polymer resin by means of an extruder; (2) granulating the extruded polymer resin by using an inert gas; and (3) cooling the granulated thermoplastic polymer resin, and thermoplastic polymer particles prepared thereby.

(57) **요약서:** 본 발명은 (1) 열가소성 고분자 수지를 압출기로 압출하는 단계; (2) 압출된 고분자 수지를 비활성 기체로 입자화하는 단계; 및 (3) 입자화된 열가소성 고분자 수지를 냉각하는 단계; 를 포함하는 열가소성 고분자 입자의 제조방법 및 그 열가소성 고분자 입자에 관한 것이다.

WO 2021/049901 A1

[다음 쪽 계속]

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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: 열가소성 고분자 입자 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 출원은 2019년 9월 11일자 한국 특허 출원 제10-2019-0112897호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[2] 본 발명은 열가소성 고분자 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[3] 입자 형태의 고분자 수지는 산업 전반에 걸쳐 다양하게 이용되고 있다. 이러한 고분자 수지 입자는 고분자 수지 원료를 입자화하는 공정을 통해 제조된다.

[4] 일반적으로, 열가소성 고분자 수지를 입자화하는 방법으로서, 동결 분쇄로 대표되는 분쇄법; 고온의 용매에 용해한 후 냉각해서 석출시키거나 용매에 용해한 후 빈용매를 첨가하여 석출시키는 용매 용해 석출법; 및 혼합기 내에 열가소성 수지 및 비상용 수지를 혼합하여 열가소성 수지를 분산상에 열가소성 수지와 비상용 수지를 연속상에 갖는 조성물을 형성시킨 후, 비상용 수지를 제거함으로써 열가소성 수지 입자를 얻을 용융 혼련법 등이 존재한다.

[5] 상기 분쇄법을 통해 입자를 제조하는 경우 제조된 열가소성 고분자 수지 입자의 입자 균일성을 확보하기 어렵다는 문제점이 있다. 또한, 분쇄법의 냉각 시에 액체 질소를 사용하기 때문에, 입자 수득 공정 대비 고비용이 소요된다. 열가소성 고분자 수지 원료에 대해 안료, 산화방지제 등을 첨가하는 컴파운딩 공정이 추가되는 경우에는 배치식으로 진행되기 때문에 연속적인 입자 수득 공정에 비해 생산성이 낮아진다. 상기 용매 용해 석출법 및 용융 혼련법을 통해 입자를 제조하는 경우 열가소성 수지 입자 외에 용매 등의 다른 성분이 불순물로 검출될 수 있다는 문제점이 있다. 가공 과정에서 불순물이 혼입되는 경우에는 순수하게 열가소성 고분자 수지만으로 이루어진 입자를 제조하기 어려울 뿐만 아니라, 입자의 물성 및 형상의 변형이 야기될 우려가 높으며, 이를 미세하게 제어하기도 어렵다.

[6] 상술한 문제점으로 인해 종래의 방법으로 제품에 적용하기에 적합한 물성을 갖는 열가소성 고분자 수지 입자를 제조할 수 없다. 따라서, 해당 기술 분야에서는 종래의 방법을 개선하여 입자의 물성이 개선된 열가소성 고분자 수지 입자가 요구된다.

[7] [선행기술문헌]

[8] (특허문헌 1) 일본 공개특허공보 제2001-288273호

[9] (특허문헌 2) 일본 공개특허공보 제2000-007789호

[10] (특허문헌 3) 일본 공개특허공보 제2004-269865호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명은 새로운 제조 공정을 사용하여, 입경이 작고, 입도 분포, 분자량 분포 및 색차 범위가 넓지 않은 열가소성 고분자 입자를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[12] 본 발명은 (1) 열가소성 고분자 수지를 압출기로 압출하는 단계; (2) 압출된 고분자 수지를 비활성 기체로 입자화하는 단계; 및 (3) 입자화된 열가소성 고분자 수지를 냉각하는 단계;를 포함하는 열가소성 고분자 입자의 제조방법을 제공한다.

[13] 또한, 본 발명은 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 40,000 내지 70,000 g/mol인 폴리프로필렌 입자를 제공한다.

[14] 또한, 본 발명은 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 50,000 내지 80,000 g/mol인 열가소성 폴리우레탄 입자를 제공한다.

[15] 또한, 본 발명은 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 35,000 내지 60,000 g/mol인 폴리락트산 입자를 제공한다.

[16] 또한, 본 발명은 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 50,000 내지 65,000 g/mol인 폴리아마이드 입자를 제공한다.

[17] 또한, 본 발명은 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 35,000 내지 50,000 g/mol인 폴리 에테르 설폰 입자를 제공한다.

[18] 또한, 본 발명은 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 상기 입자의 b*값은 1.0 이하인 폴리프로필렌 입자를 제공한다.

[19] 또한, 본 발명은 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 상기 입자의 b*값은 10.0 이하인 열가소성 폴리우레탄 입자를 제공한다.

[20] 또한, 본 발명은 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 상기 입자의 b*값은 8.0 이하인 폴리락트산 입자를 제공한다.

[21] 또한, 본 발명은 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 상기 입자의 b*값은 12.0 이하인 폴리아마이드 입자를 제공한다.

[22] 또한, 본 발명은 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되고, 상기 입자의 b*값은 10.0 이하인 폴리 에테르 설폰 입자를 제공한다.

발명의 효과

[23] 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 평균이 입경이 작고, 입도 분포, 분자량 분포 및 색차 범위가 넓지 않아 흐름성을 요하는 파우더형 화장품에 적용되어 발림성 등의 화장효과를 극대화시키거나 입도 분포가 넓지 않으므로 무기물

등과 혼합할 때 무기물 사이의 공극을 적당히 채워 컴포지트의 기능을 최대한 발휘할 수 있도록 하는 바인더의 역할을 잘 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 본 발명의 열가소성 고분자 입자의 형상을 개략적으로 나타낸 이미지이다.

[25] 도 2은 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정 순서도이다.

[26] 도 3은 본 발명의 구체예에 따른 노즐의 열가소성 고분자 수지 및 공기의 공급 위치를 나타낸 노즐 토출부의 단면도이다.

[27] 도 4는 본 발명의 구체예에 따라 노즐의 공기 공급 위치를 구체적으로 나타낸 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28] 본 발명에 따라 제공되는 구체예는 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아님을 이해해야 한다.

[29] 이하 명세서에서 수치 범위에 대하여, "내지"의 표현은 범위의 상한과 하한을 모두 포함하는 의미로 사용되며, 상한 또는 하한을 포함하지 않는 경우에는 포함여부를 구체적으로 표시하기 위해 "미만", "초과", "이하" 또는 "이상"의 표현이 사용된다.

[30] 본 발명은 종래의 입자 제조방법에 의해서는 수득할 수 없었던 열가소성 고분자 입자 및 이의 제조방법을 제공한다. 이하에서는 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자에 대해서 구체적으로 설명한다.

[31]

[32] **열가소성 고분자 입자**

[33] 본 발명은 열가소성 고분자 수지를 압출 후 공기와 접촉시켜 미립화하여 제조된 열가소성 고분자 입자를 제공한다. 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자의 제조방법은 기존의 분쇄법, 용매 용해 석출법, 및 용융 혼련법에 비해 개선된 방법으로서, 구체적인 제조방법은 하기의 “열가소성 고분자 입자의 제조방법” 부분에서 설명한다.

[34] 본 발명에서 사용하는 열가소성 고분자 수지는 열가소성을 가진 고분자 수지라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리프로필렌, 열가소성 폴리우레탄, 폴리락트산, 폴리아마이드, 폴리 에테르 설폰 등을 사용할 수 있다.

[35] 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 종래방법으로 제조된 열사소성 고분자 입자에 비하여 누적 부피 90% 입경(D_{90})의 값이 25 내지 30㎛ 작게 제조된다. 구체적으로 누적 부피 90% 입경(D_{90})의 값이 80 내지 130㎛ 정도의 값을 가진다.

[36] 구체적으로 열가소성 고분자가 폴리프로필렌인 경우에는 입자의 입경(D_{90})은

80 내지 105 ㎛일 수 있으며, 바람직하게는 85 내지 100㎛일 수 있으며, 가장 바람직하게는 85 내지 95㎛일 수 있다.

[37] 또한, 열가소성 고분자가 열가소성 폴리우레탄인 경우에는 입자의 입경(D_{90})은 80 내지 110㎛일 수 있으며, 바람직하게는 85 내지 105㎛일 수 있으며, 가장 바람직하게는 95 내지 100㎛일 수 있다.

[38] 또한, 열가소성 고분자가 폴리락트산인 경우에는 입자의 입경(D_{90})은 20 내지 40㎛일 수 있으며, 바람직하게는 25 내지 35㎛일 수 있으며, 가장 바람직하게는 25 내지 30㎛일 수 있다.

[39] 또한, 열가소성 고분자가 폴리아마이드인 경우에는 입자의 입경(D_{90})은 80 내지 115㎛일 수 있으며, 바람직하게는 85 내지 110㎛일 수 있으며, 가장 바람직하게는 95 내지 105㎛일 수 있다.

[40] 또한, 열가소성 고분자가 폴리 에테르 설폰인 경우에는 입자의 입경(D_{90})은 80 내지 130㎛일 수 있으며, 바람직하게는 90 내지 125㎛일 수 있으며, 가장 바람직하게는 100 내지 120㎛일 수 있다.

[41]

[42] 또한 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 입도분포가 작고, 입경의 편차가 적기 때문에 제품에 적용시에 혼합이 잘되고 기계적 강도가 높아지는 장점이 있다. 본 명세서에서 열가소성 고분자 입자의 입도 분포는 입도분석기(Microtrac 사, S3500)를 사용하여 습식법으로 측정되었으며, 구체적인 방법에 대해서는 이하의 실시예에서 기재한다. 여기서, D_{10}, D_{50}, D_{90}은 입자의 누적 부피 분포에 있어서 누적 부피 백분율이 각각 10%, 50%, 90%에 상당하는 입경을 의미한다.

[43] 열가소성 고분자 입자의 입도 분포와 관련하여, 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 5 내지 20, 보다 구체적으로는 7 내지 18의 D 값을 가진다. 구체적으로 폴리프로필렌의 경우 10 내지 20, 바람직하게는 13 내지 18의 D 값을 가지고, 열가소성 폴리우레탄의 경우 5 내지 12, 바람직하게는 7 내지 10의 D 값을 가지고, 폴리락트산의 경우 6 내지 13, 바람직하게는 8 내지 11의 D 값을 가지고, 폴리아마이드의 경우 7 내지 15, 바람직하게는 8 내지 14의 D 값을 가지고, 폴리 에테르 설폰의 경우 5 내지 12, 바람직하게는 7 내지 10의 D 값을 가진다. 이 때, 상기 D 값은 하기의 계산식 A에 의해 계산된다.

[44] [계산식 A]

[45]

$$D = \left(\frac{D_{90}}{D_{50}}\right)^2 + \left(\frac{D_{50}}{D_{10}}\right)^2$$

[46] 상기 D 값은 평균 입경(D_{50})을 갖는 입자를 기준으로 보다 큰 누적 부피 90% 입경(D_{90})을 갖는 입자와 보다 작은 누적 부피 10% 입경(D_{10})을 갖는 입자가 어디에 위치하는지를 수치화한 값이다. 여기서, 상대적으로 큰 입경을 갖는 입자들은 평균 입경을 갖는 입자와 함께 적용 시 평균 입경을 갖는 입자들을

지지하는 역할을 하고, 상대적으로 작은 입경을 갖는 입자들은 평균 입경을 갖는 입자와 함께 적용 시 평균 입경을 갖는 입자들 사이의 공극을 메우는 역할을 한다. D 값이 작을수록 입자들의 입경은 평균 입경에 가깝게 분포되고, D 값이 클수록 입자들의 입경은 평균 입경에 멀게 분포된다. D 값이 작으면, 평균 입경에 가까운 입자들의 비율이 높아져서 입자 크기의 다양성으로 인한 효과를 얻기 어렵고, 반면에 D 값이 크면, 평균 입경에 먼 입자들의 비율이 높아져서 기준이 되는 입자 크기를 산정하여 적용하기 어렵다. 평균 입경 상기 입자가 상술한 범위의 D 값을 만족하는 경우, 평균 입경을 중심으로 큰 입자와 작은 입자들이 적당한 비율로 입자가 분포되어 실제 제품에 적용 시 우수한 물성을 나타낼 수 있다.

[47] 본 발명에 있어서, 입자의 형상은 하기의 종횡비(aspect ratio) 및 구형화도(roundness)에 평가되며, 종횡비 및 구형화도가 1에 가까울수록 입자의 형상은 구형에 가까운 것으로 해석된다. 상기 종횡비는 하기의 계산식 1에 의해 계산된다.

[48] [계산식 1]

[49] 종횡비(aspect ratio)=장축(major axis)/단축(minor axis)

[50]

[51] 또한, 상기 구형화도는 하기의 계산식 2에 의해 계산된다.

[52] [계산식 2]

[53] 구형화도(roundness)=4×면적(area)/(π×장축^2)

[54]

[55] 상기 계산식에 대해서 구체적으로 설명하기 위해, 열가소성 고분자 입자를 개략적으로 도시한 도 1을 제공한다. 도 1에 따르면, 상기 계산식 1 및 2에서 "장축"은 상기 열가소성 고분자 입자의 2D 이미지(단면)의 평행한 두 접선 사이의 수직 거리(d) 중에서 가장 긴 거리를 의미하며, "단축"은 상기 열가소성 고분자 입자의 2D 이미지(단면)의 평행한 두 접선 사이의 수직 거리(d) 중에서 가장 짧은 거리를 의미한다. 또한, 상기 계산식 3에서 "면적" 상기 열가소성 고분자 입자의 장축을 포함하는 단면적을 의미한다. 도 1은 상기 열가소성 고분자 입자의 평행한 두 접평면 사이의 수직 거리(d)가 장축인 경우의 예시로서, 면적(A)를 도시한 것이다.

[56] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 1.00 이상 1.05 미만, 보다 구체적으로는 1.02 이상 1.05 미만의 종횡비를 가질 수 있고, 0.95 내지 1.00, 보다 구체적으로는 0.98 내지 1.00의 구형화도를 가질 수 있다. 상기 열가소성 고분자 입자의 형상이 상술한 종횡비 및 구형화도의 범위를 만족하는 경우에, 열가소성 고분자 입자의 흐름성 및 균일도가 높아져서 바이폴라 플레이트 등에 적용함에 있어서 입자의 취급이 용이하고, 상기 입자가 적용된 바이폴라 플레이트 등은 입자의 우수한 흐름성 및 분산성에 의해 품질이 향상될 수 있다.

[57] 상기 계산식 1 및 2에 따른 수치 값은 열가소성 고분자 입자의 이미지를 ImageJ(National Institutes of Health(NIH))를 사용하여 이미지처리 - Binary 이미지로 변환 후 개별 입자의 구형화 정도를 수치화 - 함으로써 측정이 가능하다.

[58] 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 열가소성 고분자 수지로부터 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성된 입자이다. 열가소성 고분자 수지로부터 연속적인 매트릭스 상으로 형성된다는 것은, 열가소성 고분자 수지를 추가 성분 없이 연속적으로 밀집된 구조를 형성하는 것을 의미한다. 열가소성 고분자 수지를 압출하고, 용융한 후 용융물을 공기로 입자화함으로써, 열가소성 고분자 입자는 밀집된 구조를 가지고 연속적으로 생성된다. 이와 달리, 종래의 제조방법에 의하면, 추가 성분을 투입하여 입자가 형성되거나 냉각·분쇄의 불연속적인 과정을 통해 입자가 형성되기 때문에, 연속적인 매트릭스 상으로 입자가 형성되지 않는다.

[59] 열가소성 고분자 수지로부터 연속적인 매트릭스 상으로 형성된 입자는 기본적으로 입자의 제조과정에서 불순물이 혼입되지 않기 때문에, 높은 순도를 가진다. 여기서, "불순물"은 입자 제조시에 혼입될 수 있는 열가소성 고분자 이외의 성분을 의미한다. 예시적인 불순물로서, 열가소성 고분자 수지를 분산시키기 위한 용매, 분쇄 또는 그라인딩 과정에서 포함되는 중금속 성분, 및 중합 과정에서 포함되는 미반응 단량체 등이 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명의 열가소성 고분자 입자의 불순물 함량은 50ppm 이하, 바람직하게는 20ppm 이하, 보다 바람직하게는 5ppm 이하일 수 있다.

[60] 또한, 상기 입자는 순도뿐만 아니라 다른 특성을 추가적으로 가질 수 있다. 이러한 특성 중 하나로 상기 열가소성 고분자 입자는 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry)에 의해 10℃/min의 승온 분석으로 도출된 DSC 곡선에서 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m) 사이의 온도에서 냉결정화 온도(T_{cc})의 피크가 나타난다. 열가소성 고분자 입자는 상온에서 구형의 고체 입자이다. 이러한 입자를 시차주사열량계를 이용하여 승온 분석할 경우, 온도가 올라감에 따라 유동성이 점점 증가하게 된다. 이때, 상기 열가소성 고분자 입자는 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m) 사이의 온도에서 냉결정화 온도(T_{cc})의 피크가 나타나게 되며, 이는 곧 상기 열가소성 고분자 입자가 용융되기 전에 발열하는 특성을 갖는 것을 의미한다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 냉결정화 온도(T_{cc})는 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m) 사이의 30% 내지 70% 구간에서 나타난다. 상기 구간에서 0%는 유리전이온도(T_g)이고, 100%는 녹는점(T_m)이다. 또한, 상기 DSC 곡선에 따르면, 상기 열가소성 고분자 입자는 흡열량(△H1)과 발열량(△H2)의 차이(△H1-△H2) 값이 3 내지 100J/g일 수 있다. 이러한 특징에 의해 상기 열가소성 고분자 입자가 가열 공정에 활용되는 경우 동종의 열가소성 고분자 입자의 가공 온도에 비해 저온에서 가공이 가능한 이점을 얻을 수 있다.

[61] 본 발명의 열가소성 고분자 입자는 종래의 열가소성 고분자 입자와 비슷한

수준의 압축도를 갖는다. 상기 압축도는 하기의 계산식 3에 의해 계산될 수 있는데, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 열가소성 고분자 입자는 10 내지 20%의 압축도를 가진다.

[62] [계산식 3]

[63] 압축도 = (P-R)/P×100

[64]

[65] 상기 계산식 3에서 P는 압축벌크밀도를 의미하고, R은 이완벌크밀도를 의미한다.

[66] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 흐름성이 좋기 때문에 입자들 사이의 공극을 잘 메울 수 있고, 이에 따라 일정 수준 이상의 압축도가 유지된다. 열가소성 고분자 입자의 압축도는 입자를 통한 제품의 제조 시 제품의 품질에 영향을 미칠 수 있다. 본 발명과 같이 일정 이상의 압축도를 갖는 열가소성 고분자 입자를 사용하는 경우, 성형품의 경우에는 제품 내에 발생할 수 있는 공극을 최소화하는 효과를 가질 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 열가소성 고분자 입자는 0.20 내지 0.6g/cm^{3}의 압축벌크밀도를 가진다.

[67] 구체적으로, 구체적으로 열가소성 고분자가 폴리프로필렌인 경우에는 입자의 압축벌크밀도는 0.3 내지 0.6 g/cm^{3}일 수 있으며 바람직하게는 0.4 내지 0.5 g/cm^{3}일 수 있다.

[68] 또한, 열가소성 고분자가 열가소성 폴리우레탄인 경우에는 입자의 압축벌크밀도는 0.3 내지 0.5 g/cm^{3}일 수 있으며 바람직하게는 0.35 내지 0.45 g/cm^{3}일 수 있다.

[69] 또한, 열가소성 고분자가 폴리락트산인 경우에는 입자의 압축벌크밀도는 0.2 내지 0.4 g/cm^{3}일 수 있으며 바람직하게는 0.25 내지 0.3 g/cm^{3}일 수 있다.

[70] 또한, 열가소성 고분자가 폴리아마이드인 경우에는 입자의 압축벌크밀도는 0.3 내지 0.6 g/cm^{3}일 수 있으며 바람직하게는 0.45 내지 0.55g/cm^{3}일 수 있다.

[71] 또한, 열가소성 고분자가 폴리 에테르 설폰인 경우에는 입자의 압축벌크밀도는 0.4 내지 0.6 g/cm^{3}일 수 있으며 바람직하게는 0.45 내지 0.55 g/cm^{3}일 수 있다.

[72] 또한, 구체적으로, 구체적으로 열가소성 고분자가 폴리프로필렌인 경우에는 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 40,000 내지 70,000 g/mol일 수 있으며, 바람직하게는 52,000 내지 70,000 g/mol일 수 있다.

[73] 또한, 열가소성 고분자가 열가소성 폴리우레탄인 경우에는 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 50,000 내지 80,000 g/mol일 수 있으며, 바람직하게는 58,000 내지 80,000 g/mol일 수 있다.

[74] 또한, 열가소성 고분자가 폴리락트산인 경우에는 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 35,000 내지 60,000 g/mol일 수 있으며, 바람직하게는 40,000 내지 60,000 g/mol일 수 있다.

[75] 또한, 열가소성 고분자가 폴리아마이드인 경우에는 상기 입자의 중량평균

분자량(Mw)은 50,000 내지 65,000 g/mol일 수 있으며, 바람직하게는 55,000 내지 65,000 g/mol일 수 있다.

[76] 또한, 열가소성 고분자가 폴리 에테르 설폰인 경우에는 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 35,000 내지 50,000 g/mol일 수 있으며, 바람직하게는 39,000 내지 50,000 g/mol일 수 있다.

[77] 또한, 구체적으로, 구체적으로 열가소성 고분자가 폴리프로필렌인 경우에는 상기 입자의 b*값은 1.0 이하 일 수 있으며, 바람직하게는 -0.40 이하 일 수 있으며, 이 때 b*값의 하한선은 -2.0이상일 수 있다.

[78] 또한, 열가소성 고분자가 열가소성 폴리우레탄인 경우에는 상기 입자의 b*값은 10.0 이하 일 수 있으며, 바람직하게는 5.60 이하 일 수 있으며, 이 때 b*값의 하한선은 -1.0 이상일 수 있다.

[79] 또한, 열가소성 고분자가 폴리락트산인 경우에는 상기 입자의 b*값은 8.0 이하 일 수 있으며, 바람직하게는 5.25 이하 일 수 있으며, 이 때 b*값의 하한선은 2.0 이상일 수 있다.

[80] 또한, 열가소성 고분자가 폴리아마이드인 경우에는 상기 입자의 b*값은 12.0 이하 일 수 있으며, 바람직하게는 6.60 이하 일 수 있으며, 이 때 b*값의 하한선은3.0 이상일 수 있다.

[81] 또한, 열가소성 고분자가 폴리 에테르 설폰인 경우에는 상기 입자의 b*값은 10.0 이하 일 수 있으며, 바람직하게는 5.85 이하 일 수 있으며, 이 때 b*값의 하한선은 2.5 이상일 수 있다.

[82]

[83] 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 20 내지 30초의 유하시간을 가진다. 상기 유하시간은 분체의 유동성을 나타내는 수치의 값이다. 상기 유하시간이 짧다는 것은 입자 간의 마찰저항이 적다는 것을 의미하고, 입자 간의 마찰저항이 적으면 상기 입자를 취급하기 용이하다. 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 종래의 열가소성 고분자 입자와 대비하여 짧은 유하시간을 갖기 때문에, 유동성이 좋아 입자의 취급이 용이하다.

[84] 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 5 내지 10%의 결정화도를 갖는다. 상기 열가소성 고분자 입자의 결정화도는 펠릿 형태의 대구경 입자보다는 낮은 값이며, 낮은 결정화도에 의해 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자는 가공이 용이하다.

[85] 상술한 특징을 갖는 열가소성 고분자 입자는 하기의 제조방법에 의해 제조된다. 이하에서는 본 발명에 따른 열가소성 고분자 입자의 제조방법에 대해서 구체적으로 설명한다.

[86]

[87] **열가소성 고분자 입자의 제조방법**

[88] 도 2는 상기 제조방법에 대한 공정 순서도를 개략적으로 나타낸다. 상기 제조방법은 열가소성 고분자 수지를 압출기로 압출하는 단계 (S100); 압출된

열가소성 고분자 수지를 노즐을 통하여 분사한 후, 분사된 열가소성 고분자 수지에 복수개의 분사기로 기체를 분사하여 입자화하는 단계 (S200); 및 입자화된 열가소성 고분자 수지를 냉각하는 단계 (S300)를 포함한다. 또한, 냉각된 열가소성 고분자 입자를 포집하는 단계를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 (S100) 단계와 상기 (S200) 단계 사이에, 압출된 열가소성 고분자를 메쉬망에 통과 시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이하에서는 상기 제조방법의 각 단계에 대해서 구체적으로 설명한다.

[89]

[90]

[91] (1) 열가소성 고분자 수지를 압출기로 압출하는 단계

[92] 본 발명에 따라 열가소성 고분자 입자를 제조하기 위해, 먼저 원료인 열가소성 고분자 수지를 압출기에 공급하여 압출한다. 본 발명에서 사용하는 열가소성 고분자 수지는 열가소성을 가진 고분자 수지라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리프로필렌, 열가소성 폴리우레탄, 폴리락트산, 폴리아마이드, 폴리 에테르 설폰 등을 사용할 수 있다.

[93] 열가소성 고분자 수지를 압출함으로써, 열가소성 고분자 수지는 노즐에서의 입자 가공에 적합한 물성을 갖는다. 원료로 사용되는 열가소성 고분자 수지는 제조된 입자의 적정한 물성을 고려하여 10,000 내지 200,000g/mol의 중량평균분자량(Mw)을 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[94] 상기 열가소성 고분자 수지가 공급되는 압출기는 열가소성 고분자 수지를 가열 및 가압하여 열가소성 고분자 수지의 점도 등의 물성을 조절한다. 노즐에서 입자화하기에 적합한 물성으로 조절이 가능하다면, 상기 압출기의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 압출기는 효율적인 압출을 위해 이축 스크류 압출기가 사용될 수 있다. 상기 압출기의 내부는 사용하는 열가소성 고분자의 종류에 따라 다르지만, 전체적으로 140 내지 420℃로 유지되는 것이 바람직할 수 있다. 상기 압출기의 내부 온도가 너무 낮으면 열가소성 고분자 수지의 점도가 높아서 노즐에서의 입자화에 적합하지 않을 뿐만 아니라 압출기 내에서 열가소성 고분자 수지의 흐름성이 낮아서 압출에 효율적이지 않다. 또한, 상기 압출기의 내부 온도가 너무 높으면 열가소성 고분자 수지의 흐름성이 높아서 효율적인 압출이 가능하지만, 노즐에서 열가소성 고분자 수지가 입자화될 때 미세한 물성 조절이 어렵다.

[95] 다만, 본 발명의 열가소성 고분자 입자의 제조방법에서는, 압출기의 온도 프로파일을 조절함으로써, 압출기 내에서 열가소성 고분자 수지가 받는 열량을 열가소성 수지가 압출기로 투입되는 압출기의 선단부로부터 압출기로부터 빠져나오게 되는 말단부까지의 위치 및 각 위치의 온도를 조절함으로써 최종적으로 제조되는 열가소성 고분자 입자의 물성을 조절할 수 있으며, 특히 입도분포의 크기를 조절할 수 있다.

[96] 구체적으로, 상기 열가소성 고분자 수지가 폴리프로필렌일 때, 수지 흐름

방향을 기준으로 상기 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 140℃에서 150℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 150℃ 내지 200℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 200℃에서 225℃로 승온할 수 있다.

[97] 또한, 상기 열가소성 고분자 수지가 열가소성 폴리우레탄일 때, 수지 흐름 방향을 기준으로 상기 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 160℃에서 170℃로 승온하고, 상기2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 170℃ 내지 210℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 210℃에서 220℃로 승온하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[98] 또한, 상기 열가소성 고분자 수지가 폴리락트산일 때, 수지 흐름 방향을 기준으로 상기 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 150℃에서 160℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 160℃ 내지 190℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 190℃에서 200℃로 승온할 수 있다.

[99] 또한, 상기 열가소성 고분자 수지가 폴리아마이드일 때, 수지 흐름 방향을 기준으로 상기 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기온도를 240℃에서 250℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 250℃ 내지 300℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 300℃에서 320℃로 승온할 수 있다.

[100] 또한, 상기 열가소성 고분자 수지가 폴리 에테르 설폰일 때, 수지 흐름 방향을 기준으로 상기 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기온도를 370℃에서 380℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 380℃ 내지 400℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 400℃에서 420℃로 승온할 수 있다.

[101]

[102] 열가소성 고분자 수지의 압출량은 압출기의 사이즈를 고려하여 열가소성 고분자 수지의 물성 조절이 용이하게 설정될 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 열가소성 고분자 수지는 1 내지 20kg/hr의 속도로 압출된다. 압출된 열가소성 고분자 수지의 점도는 열가소성 수지의 종류마다 다르지만 전체적으로 0.5 내지 25Pa·s 의 범위를 가질 수 있다. 열가소성 고분자 수지의 점도가 0.5Pa·s 미만이면 노즐에서 입자를 가공하기 어렵고, 열가소성 고분자 수지의 점도가 25Pa·s 초과이면 노즐에서 열가소성 고분자 수지의 흐름성이 낮아서 가공 효율이 떨어진다. 압출된 열가소성 고분자 수지의 온도는 150 내지 420℃일 수 있다. 상기 열가소성 고분자 수지를 압출기로 압출할 때, 압출기 내에 비활성 기체를 주입할 수 있다. 본 발명에서는 상기 비활성 기체로서, 질소, 헬륨, 아르곤, 네온 등과 같은 기체들을 사용할 수 있다. 이 때, 상기 비활성 기체는 압출기의 시작단에 주입되고, 압출기의 말단에서 빠져 나오게 된다. 또한, 상기

비활성 기체는 4 내지 64L/min의 유량으로 주입될 수 있다 상기 비활성 기체의 유량이 4L/min의 유량 미만이면 압출기 내부 배럴 분위기를 비활성 기체로 완전하게 치환하지 못하고 국소적으로 산소가 존재하여 고분자 압출물이 산화되어 최종 제품인 고분자 입자의 분자량과 기계적 물성을 저하시키는 문제가 있고, 64L/min의 유량 초과이면 고분자 압출물에 기포가 과다하게 포함되어 고분자 압출물이 연속적으로 노즐에 공급되지 못해 최종 제품인 고분자 입자가 연속적으로 제조되지 않는 문제가 있다. 본 발명의 고분자 입자의 제조방법에서 상기와 같은 비활성 기체들을 사용하는 경우, 압출기 내의 고분자 수지가 산화되는 것을 막아 최종 제품인 고분자 입자의 분자량과 기계적 물성 저하를 최소화하는 장점이 있다.

[103] 상기 열가소성 고분자 수지를 압출기로 압출하는 단계를 진행한 후, 압출된 열가소성 고분자를 메쉬망에 통과 시킬 수 있다. 상기 메쉬망은 60 내지 100 메쉬인 것을 사용할 수 있다. 압출된 열가소성 고분자를 메쉬망에 통과시키게 되면, 고분자의 겔화가 골고루 이루어지기 때문에, 입경의 편차가 작아지고, 입도분포가 넓어지는 것을 방지할 수 있다.

[104]

[105] (2) 압출된 고분자 수지를 비활성 기체로 입자화하는 단계

[106] 본 발명의 열가소성 고분자 입자의 제조방법은, 압출기에서 압출된 열가소성 고분자 수지를 노즐에 공급한다.

[107] 본 발명에서 사용되는 노즐은, 열가소성 고분자 수지가 투입되는 투입부 및 열가소성 고분자 수지가 분사되는 토출부를 구비하는 열가소성 고분자 입자 제조용 노즐이다.

[108] 또한, 본 발명에 있어서 상기 노즐은, 열가소성 고분자 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 열가소성 고분자 수지가 투입되는 투입부 면적(B)의 비율(A/B)이 10 내지 30인 것을 사용할 수 있다. 노즐을 설계할 때 수지가 투입되는 투입부의 면적은 바뀌지 않으므로, 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 10 미만으로 설계된 노즐을 사용하게 되면, 평균 입경이 커지는 문제가 있다. 또한 비율이(A/B)가 30 초과로 설계된 노즐을 사용하게 되면, 동일한 양으로 투입되는 수지를 기준으로, 수지의 두께 편차가 커지게 되고, 결국 제조되는 고분자 입자의 입경의 편차가 심해져, 입도분포가 넓어지게 되는 문제가 발생한다.

[109] 또한, 본 발명에 있어서 상기 노즐은, 노즐에 투입되어 분사되는 열가소성 고분자 수지는 15 내지 45초의 체류시간을 가지는 것을 사용할 수 있다. 상기 노즐의 체류시간이 15초 미만이면 입자가 생성되지 않으며, 45초를 초과하면 입자의 물성이 저하될 수 있다.

[110] 또한, 본 발명에 있어서 상기 노즐은, 노즐의 투입부와 토출부가 복수개의 유로로 연결된 것을 사용할 수 있다. 본 발명의 노즐은 투입부와 토출부가 복수개의 유로로 연결됨에 따라서 입자 크기의 균일성이 증가하는 장점이 있다.

[111] 이 때, 상기 복수개의 유로의 개수(n)는, 하기 식 계산식 4로 나타나는 X값을 기준으로, $X \leq n \leq 60X$를 만족할 수 있으며, 구체적으로는 $2X \leq n \leq 30X$를 만족할 수 있다.

[112] [계산식 4]

[113] X= (토출부 원주의 길이(㎜))/(투입부의 면적(㎟))

[114] 상기 계산식 4에서 X값을 구할 때 사용하는 길이 및 면적은 단위의 디멘션은 상이하나, 길이는 mm로, 면적은 mm^2을 기준으로 숫자만을 사용하여 계산한 값을 사용하는 값이다. 본 발명의 노즐에 있어서, 노즐 내의 유로 갯수가 줄어들면 기체가 수지에 균일한 속도로 부딪힐 확률이 줄어들므로 입경의 편차가 심해져 입도분포가 넓어지게 되는 문제가 있다.

[115]

[116] 상기 열가소성 고분자 수지와 함께, 분사용 기체도 노즐에 공급된다. 본 발명에서 사용하는 분사용 기체는 비활성 기체다. 본 발명의 열가소성 고분자 입자의 제조방법에서는 복수개의 분사기로 비활성 기체를 분사하여 입자화한다. 복수개의 분사기로 분사되는 비활성 기체는 노즐의 토출부에서 토출되는 열가소성 고분자 수지를 향하여 분사되고, 비활성 기체는 노즐 내에서 열가소성 고분자 수지와 접촉하여 열가소성 고분자 수지를 입자화한다. 본 발명에서는 복수개의 분사기로 비활성 기체를 분사하여 입자화함에 따라서, 일반 공기(air)를 사용하여 열가소성 고분자 입자를 제조하는 종래의 방법과 달리 고분자 수지에 공기를 분사하여 미립화 하는 과정에서 고분자와 공기에 포함된 산소가 산화 반응을 함에 따라서 고분자 체인의 사슬이 끊어지게 되며, 이에 따라 고분자의 중량평균 분자량이 작아지는 문제를 방지하고, 또 공기에 포함된 산소가 산화 반응을 함에 따라서 라디칼이 형성되면서, 체인의 이중결합이 발생하고 이러한 이중결합으로 인하여 발색단이 생성되어 황변이 일어나는 것을 방지할 수 있다는 장점이 있다.

[117] 본 발명의 열가소성 고분자 입자의 제조방법에서 사용하는 복수개의 분사기는 2개일 수도 있고, 3개일 수도 있고, 4개 이상 일 수도 있다.

[118] 분사기가 2개일 경우, 제1분사 기체의 온도는 250℃ 내지 600℃이고, 제2분사 기체의 온도는 제1분사 기체와 ±10℃ 차이가 나는 것을 사용할 수 있다. 분사기가 3개일 경우, 제1분사 기체 보다 0℃ 내지 50℃ 더 높은 제3분사 기체를 분사할 수 있다. 또한, 분사기가 4개일 경우, 제1분사 기체 보다 0℃ 내지 20℃ 더 높은 제4분사 기체를 분사할 수 있다.

[119] 상기와 같은 온도 조건을 만족시키는 경우, 열가소성 고분자 수지에서 열가소성 고분자 입자가 제조될 때 공기와 접촉된 표면의 물성을 바람직한 방향으로 변화시킬 수 있고, 공기와의 접촉면에 과도한 열이 공급되는 것을 방지하여 입자의 표면에서 열가소성 고분자의 분해 현상을 막을 수 있다.

[120] 또한, 상기 제1 분사기체는 열가소성 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 20~70°각도가 되도록 분사하고, 제2분사 기체는 열가소성 고분자 수지의 토출

방향을 기준으로 70 내지 80° 각도로 분사할 수 있다. 또한, 상기 제3 분사 기체는 열가소성 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 5 내지 10° 각도로 분사할 수 있다.

[121] 이 때, 상기 제4분사 기체는, 열가소성 고분자가 노즐로 분사되기 전에, 노즐에서 흘러 내리는 열가소성 고분자 수지의 용융물에 분사할 수도 있으며, 상기 제4분사기체는 열가소성 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 평행하게 분사할 수 있다.

[122] 본 발명의 열가소성 고분자 입자의 제조방법에 있어서, 상기 비활성 기체의 분사 속도는 100 내지 200 m/s일 수 있다.

[123]

[124] 노즐에 공급되는 열가소성 고분자 수지 및 공기는 열가소성 고분자 입자가 적절한 크기 및 형상을 가질 수 있고, 형성된 입자가 고르게 분산될 수 있도록 공급 위치가 설정된다. 도 3는 노즐 토출부의 단면도를 나타내고, 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 고분자 수지 및 공기의 공급 위치는 도 3을 통해 구체적으로 설명된다. 본 명세서에서 구체적인 설명을 위해, 노즐의 위치를 “주입부”, “토출부”, 및 “말단부” 등으로 표현한다. 노즐의 “주입부”는 노즐이 시작되는 위치를 의미하고, 노즐의 “토출부”는 노즐이 끝나는 위치를 의미한다. 또한, 노즐의 “말단부”는 노즐의 3분의 2 지점으로부터 토출부까지의 위치를 의미한다. 여기서, 노즐의 0 지점은 노즐의 주입부이고, 노즐의 1 지점은 노즐의 토출부이다.

[125] 도 3에서 도시된 바와 같이, 열가소성 고분자 수지 및 공기의 흐름 방향과 수직인 단면은 원형이다. 상기 제 1분사 기체와 제 2분사 기체는 제1 기체 흐름(20)을 통해 공급되고 상기 제 3분사 기체는 제2 기체 흐름(40)을 통해 공급된다. 상기 열가소성 고분자 수지(30)는 제1 기체 흐름(20)과 제2 기체 흐름(40)의 사이에서 제 4분사 기체와 같이 공급된다. 도 3에서 도시된 바와 같이, 열가소성 고분자 수지 및 비활성 기체가 노즐의 주입부에 공급될 때부터 노즐의 토출부 직전까지 각 공급 흐름(열가소성 고분자 수지와 제 4분사 기체 흐름(30), 제1 기체 흐름(20) 및 제2 기체 흐름(40))은 노즐 내부의 구조에 의해 분리된다. 도 4에 구체적으로 도시된 바와 같이, 열가소성 고분자 수지가 제 4분사 기체(50)와 만나 얇은 필름을 형성하는데, 이 때 제 4 분사 기체(50)은 열가소성 고분자 수지가 얇게 펴지도록 하는 역할을 하게 된다. 이 후 열가소성 고분자 수지가 흘러 내려오다가 제 1 기체 흐름 중 제 1분사 기체(60)를 먼저 만나게 되는데 제 1분사 기체(60)은 필름화된 열가소성 고분자 수지를 깨서 액적을 형성하는 역할을 한다. 노즐의 토출부 직전에서는 액적으로 형성된 열가소성 고분자 수지가 제 1 기체 흐름 중 제 2분사 기체(70)와 제 2 기체 흐름의 제 3분사 기체(80)을 만나면서 열량을 보존하여 노즐에서 토출 후 냉각 챔버로 유입되기 전까지 냉각이 되지 않아 섬유상이 형성되지 않고 액적 형태가 유지된다. 또한 제 1기체 흐름 중 제 2분사 기체(70)와 제 2 기체 흐름의 제3 분사 기체(80)은

열가소성 고분자 수지 액적이 노즐의 토출부에 점착되는 것을 방지하면서 제 1분사 기체를 통해 미처 깨지지 못한 열가소성 고분자 수지를 깨서 액적을 형성하는 보조적인 역할도 한다. .

[126] 노즐에서 열가소성 고분자 수지는 입자화가 되기 때문에, 노즐의 내부는 열가소성 고분자 수지가 입자화되기에 적합한 온도로 조절된다. 급격한 온도의 상승은 열가소성 고분자의 구조를 변화시킬 수 있기 때문에, 압출기에서 노즐의 토출부까지의 온도는 단계적으로 상승될 수 있다. 따라서, 노즐의 내부 온도는 평균적으로 압출기의 내부 온도보다 높은 범위에서 설정된다. 노즐의 말단부에 대한 온도는 이하에서 별도로 정의하고 있기 때문에, 본 명세서에서 노즐의 내부 온도는 특별한 언급이 없다면, 노즐의 말단부를 제외한 노즐의 나머지 부분의 평균 온도를 의미한다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 노즐의 내부는 250 내지 350℃로 유지될 수 있다. 노즐의 내부 온도가 250℃ 미만이면 열가소성 고분자 수지에 입자화 시 물성을 만족시키기 위한 충분한 열이 전달되지 못하고, 노즐의 내부 온도가 350℃ 초과이면 열가소성 고분자 수지에 과도한 열이 공급되어 열가소성 고분자의 구조를 변화시킬 수 있다.

[127] 노즐의 말단부는 생성된 입자의 외적 및 내적 물성을 향상시키기 위해 노즐 내부의 평균 온도보다 높은 온도로 유지될 수 있다. 노즐의 말단부의 온도는 열가소성 고분자의 유리전이온도(T_g)와 열분해온도(T_d) 사이에서 결정될 수 있는데, 구체적으로는 하기 계산식 5에 따라 결정될 수 있다.

[128]

[129] [계산식 5]

[130] 말단부 온도 = 유리전이온도(T_g)+(열분해온도(T_d)-유리전이온도(T_g))×B

[131]

[132] 여기서, 상기 B는 사용하는 열가소성 고분자의 종류에 따라 달라질 수 있으나, 전체적으로 0.5 내지 1.5, 구체적으로는 0.85 내지 1.45일 수 있다. 상기 B가 0.5 미만이면 노즐의 말단부의 온도 상승에 따른 입자의 외적 및 내적 물성의 향상을 기대하기 어렵고, 상기 B가 1.5 초과이면 노즐의 말단부에서 열가소성 고분자에 실질적으로 전달되는 열이 과도하게 증가하여 열가소성 고분자의 구조가 변형될 수 있다. 상기 유리전이온도 및 열분해온도는 고분자의 종류, 중합도, 구조 등에 의해서 달라질 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 노즐의 말단부는 노즐의 평균 온도보다 높게 유지되기 때문에, 경우에 따라 노즐의 말단부에는 추가적인 가열 수단이 구비될 수 있다.

[133]

[134] (3) 입자화된 열가소성 고분자 수지를 냉각하는 단계

[135] 노즐에서 토출된 열가소성 고분자 입자는 냉각챔버에 공급된다. 노즐과 냉각챔버는 이격하여 위치시킬 수 있고, 이 경우 토출된 열가소성 고분자 입자가 냉각챔버에 공급되기 전에 주변 공기에 의해 1차적으로 냉각된다. 노즐에서는 열가소성 고분자 입자뿐만 아니라 고온의 공기도 함께 배출되는데, 노즐과

냉각챔버를 이격시킴으로써, 고온의 공기를 냉각챔버가 아닌 외부로 배출할 수 있기 때문에, 냉각챔버에서 냉각 효율을 높일 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 냉각챔버는 노즐과 0.1 내지 1.0 m, 구체적으로는 0.15 내지 0.4m, 보다 구체적으로는 0.2 내지 0.3 m 이격하여 위치한다. 상기 거리보다 이격 거리가 짧은 경우에는 냉각 챔버 내에 다량의 고온의 공기가 주입되어 냉각 효율이 낮으며, 상기 거리보다 이격 거리가 긴 경우에는 주변 공기에 의해 냉각되는 양이 커져서 냉각 챔버에 의한 급속 냉각이 이루어지지 못한다. 또한, 노즐에서 열가소성 고분자 입자를 토출할 때 분사각은 10 내지 60°일 수 있는데, 해당 각도로 열가소성 고분자 입자를 토출하는 경우 노즐과 냉각챔버의 이격에 따른 효과를 배가할 수 있다.

[136] 냉각챔버는 냉각챔버 내부에 저온의 외부 공기를 공급하여 상기 공기와 열가소성 고분자 입자를 접촉시킴으로써, 열가소성 고분자 입자를 냉각할 수 있다. 상기 저온의 외부 공기는 냉각챔버 내에서 회전 기류를 형성하는데, 상기 회전 기류에 의해 냉각챔버 내에서 열가소성 고분자 입자의 체류시간을 충분하게 확보할 수 있다. 냉각챔버에 공급되는 외부 공기의 유량은 열가소성 고분자 입자의 공급량에 따라 조절될 수 있고, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 외부 공기는 1 내지 10m^3/min의 유량으로 냉각챔버에 공급될 수 있다. 상기 냉각챔버는 25 내지 40℃의 내부 온도를 가지는데, 이러한 온도를 유지하기 위하여 상기 외부 공기는 -30 내지 -10℃의 온도를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 상기 냉각 챔버는 상기 외부 공기 주입구를 복수 개 구비하고 있으며, 상기 복수 개의 외부 공기 주입구는 열가소성 고분자 입자의 자유 낙하 흐름에 방해되지 않도록 설치할 수 있다. 또한, 냉각 챔버의 상부에 외부 공기 주입구를 복수 개 구비할 수 있으며, 상기 외부공기 주입구는 냉각 챔버의 동심원 기준으로 1/2 내지 3/4 지점에 설치할 수 있다. 또한, 냉각 챔버의 측면에 외부 공기 주입구를 복수 개 구비할 수 있으며, 상기 외부공기 주입구의 공기 유입 속도는 0.5~10 m/s가 되도록 설정할 수 있다. 냉각챔버에 공급되는 열가소성 고분자 입자와 대비하여 극저온의 외부 공기를 냉각챔버 내에 공급함으로써, 열가소성 고분자 입자가 급속 냉각되어 토출시 고온의 열가소성 고분자 입자의 내부 구조를 적당하게 유지할 수 있다. 열가소성 고분자 입자는 제품의 제조를 위해 실제로 적용할 때, 다시 재가열되는데 이 때 재가열된 열가소성 고분자 입자는 가공에 유리한 물성을 갖는다.

[137]

[138] (4) 냉각된 열가소성 고분자 입자를 포집하는 단계

[139] 저온의 외부 공기에 의해 냉각된 폴리프로필렌 입자는 40℃ 이하로 냉각되어 배출되며, 배출된 입자는 싸이클론 또는 백필터를 통해서 포집한다. 이 때, 복수의 사이클론을 직렬 또는 병렬로 사용하여 입자를 포집할 수 있다. 또한 상기 복수의 사이클론은 서로 압력 조건을 다르게 하여 입자의 포집을 조절할 수 있다.

[140]

[141] 열가소성 고분자 입자 제조용 노즐

[142] 본 발명은, 열가소성 고분자 수지가 투입되는 투입부 및 열가소성 고분자 수지가 분사되는 토출부를 구비하는 열가소성 고분자 입자 제조용 노즐로서, 상기 노즐의 투입부와 토출부는 복수개의 유로로 연결된 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자 제조용 노즐을 제공한다.

[143] 상기 열가소성 고분자 입자 제조용 노즐의 구체적인 내용은, 앞서 살펴본, 열가소성 고분자 입자의 제조방법에서 사용한 노즐과 동일하다.

[144]

발명의 실시를 위한 형태

[145] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[146]

[147] 실시예

[148] 실시예 1 (폴리프로필렌 수지)

[149] 폴리프로필렌 수지(PolyMirae, MF650Y, Mw: 약 90,000g/mol, 유리전이온도(T_g): 약 10℃, 열분해온도(T_d): 약 300℃) 100 중량%를 이축 스크류 압출기(직경(D)=32mm, 길이/직경(L/D)=40)에 공급하였다. 상기 이축 스크류 압출기는 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 140℃에서 150℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 150℃ 내지 200℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 200℃에서 225℃로 승온하도록 설계하였으며, 약 15kg/hr의 압출량 조건으로 설정하여 압출을 진행하였다. 또한 상기 압출기 내에 16L/min의 유량의 질소 기체를 압출기의 시작단에 주입한 후 압출기의 말단에서 빠져 나오도록 하였다. 압출된 폴리프로필렌 수지를 80 메쉬의 메쉬망에 통과시켰다. 압출된 폴리프로필렌 수지는 약 10Pa·s의 점도를 가지며, 상기 압출된 폴리프로필렌 수지를 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 20으로 설정된, 내부에 복수개의 유로를 포함하는 노즐에 공급하였으며, 상기 수지는 30초의 체류시간을 가지도록 하였다. 상기 노즐은 약 300℃의 내부 온도 및 약 400℃의 말단부 온도(계산식 5에 따른 B값은 약 1.34임)로 설정되었다. 이 때, 상기 노즐은 계산식 4를 기준으로 32개의 유로를 포함(계산식 4에 따른 X값이 9.2임)하였다. 또한, 약 470℃의 질소 기체를 150m/s의 유량으로 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 45° 각도가 되도록 분사하는 제1분사기체와, 상기 제1분사기체와 동일한 온도 및 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 75° 각도가 되도록 분사하는 제2분사기체와, 상기 제1분사기체보다

25℃ 더 높은 온도 및 동일한 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 7.5° 각도가 되도록 분사하는 제3분사기체와, 상기 제1분사기체보다 10℃ 더 높은 온도 및 동일한 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 평행하게 분사하는 제4분사기체를 분사하였다. 노즐에 공급된 폴리프로필렌 수지는 분사기체들과 접촉하여 미립화되었고, 미립화된 입자가 노즐로부터 분사되었다. 미립화된 입자는 노즐로부터 약 200mm 이격되고 30℃의 내부 온도를 가지는 냉각 챔버(직경(D)=1,100mm, 길이(L)=3,500mm)에 공급되었다. 또한, 상기 냉각 챔버는 분사된 입자가 공급되기 전부터 -25℃의 공기를 약 6m^3/min의 유량으로 주입하여 회전 기류를 형성하도록 하는 외부 공기 주입부를 구비하도록 하였다. 상기 외부공기 주입구는 냉각 챔버의 상부에 동심원 기준으로 3/4 지점에 설치되었다. 냉각 챔버 내에서 40℃ 이하로 충분히 냉각된 입자는 직렬로 연결된 2개의 싸이클론을 통해 포집되었다.

[150]

[151] **실시예** 2 (열가소성 폴리우레탄)

[152] 열가소성 폴리우레탄 수지(Lubrizol, LZM-TPU-95A, Mw: 약 100,000g/mol, 유리전이온도(T_g): 약 -19℃, 열분해온도(T_d): 약 330℃) 100 중량%를 이축 스크류 압출기(직경(D)=32mm, 길이/직경(L/D)=40)에 공급하였다. 상기 이축 스크류 압출기는 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 160℃에서 170℃로 승온하고, 상기2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 170℃ 내지 210℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 210℃에서 220℃로 승온하도록 설계하였으며, 약 15kg/hr의 압출량 조건으로 설정하여 압출을 진행하였다. 또한 상기 압출기 내에 16L/min의 유량의 질소 기체를 압출기의 시작단에 주입한 후 압출기의 말단에서 빠져 나오도록 하였다. 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지를 80 메쉬의 메쉬망에 통과시켰다. 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지는 약 5Pa·s의 점도를 가지며, 상기 압출된 열가소성 폴리우레탄 수지를 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 20으로 설정된, 내부에 복수개의 유로를 포함하는 노즐에 공급하였으며, 상기 수지는 30초의 체류시간을 가지도록 하였다. 상기 노즐은 약 280℃의 내부 온도 및 약 335℃의 말단부 온도(계산식 5에 따른 B값은 약 1.01임)로 설정되었다. 이 때, 상기 노즐은 계산식 4를 기준으로 32개의 유로를 포함하였다. 또한, 약 340℃의 질소 기체를 150m/s 의 유량으로 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 45° 각도가 되도록 분사하는 제1분사기체와, 상기 제1분사기체와 동일한 온도 및 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 75° 각도가 되도록 분사하는 제2분사기체와, 상기 제1분사기체보다 25℃ 더 높은 온도 및 동일한 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 7.5° 각도가 되도록 분사하는 제3분사기체와, 상기 제1분사기체보다 10℃ 더 높은 온도 및

동일한 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 평행하게 분사하는 제4분사기체를 분사하였다. 노즐에 공급된 열가소성 폴리우레탄 수지는 분사기체들과 접촉하여 미립화되었고, 미립화된 입자가 노즐로부터 분사되었다. 미립화된 입자는 노즐로부터 약 200mm 이격되고 30℃의 내부 온도를 가지는 냉각 챔버(직경(D)=1,100mm, 길이(L)=3,500mm)에 공급되었다. 또한, 상기 냉각 챔버는 분사된 입자가 공급되기 전부터 -25℃의 공기를 약 6m³/min의 유량으로 주입하여 회전 기류를 형성하도록 하는 외부 공기 주입부를 구비하도록 하였다. 상기 외부공기 주입구는 냉각 챔버의 상부에 동심원 기준으로 3/4 지점에 설치되었다. 냉각 챔버 내에서 40℃ 이하로 충분히 냉각된 입자는 직렬로 연결된 2개의 싸이클론을 통해 포집되었다.

[153]

[154] **실시예** 3 (폴리락트산)

[155] 폴리락트산 수지(Total Corbion, L105, Mw: 약 120,000g/mol, 유리전이온도(T_g): 약 62℃, 열분해온도(T_d): 약 340℃) 100 중량%를 이축 스크류 압출기(직경(D)=32mm, 길이/직경(L/D)=40)에 공급하였다. 상기 이축 스크류 압출기는 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 150℃에서 160℃로 승온하고, 상기2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 160℃ 내지 190℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 190℃에서 200℃로 승온하도록 설계하였으며, 약 5kg/hr의 압출량 조건으로 설정하여 압출을 진행하였다. 또한 상기 압출기 내에 16L/min의 유량의 질소 기체를 압출기의 시작단에 주입한 후 압출기의 말단에서 빠져 나오도록 하였다. 압출된 폴리락트산 수지를 80 메쉬의 메쉬망에 통과시켰다. 압출된 폴리락트산 수지는 약 10Pa·s의 점도를 가지며, 상기 압출된 폴리락트산 수지를 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 20으로 설정된, 내부에 복수개의 유로를 포함하는 노즐에 공급하였으며, 상기 수지는 30초의 체류시간을 가지도록 하였다. 상기 노즐은 약 300℃의 내부 온도 및 약 400℃의 말단부 온도(계산식 5에 따른 B값은 약 0.82임)로 설정되었다. 이 때, 상기 노즐은 계산식 4를 기준으로 32개의 유로를 포함하였다. 또한, 약 420℃의 질소 기체를 150m/s 의 유량으로 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 45° 각도가 되도록 분사하는 제1분사기체와, 상기 제1분사기체와 동일한 온도 및 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 75° 각도가 되도록 분사하는 제2분사기체와, 상기 제1분사기체보다 25℃ 더 높은 온도 및 동일한 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 7.5° 각도가 되도록 분사하는 제3분사기체와, 상기 제1분사기체보다 10℃ 더 높은 온도 및 동일한 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 평행하게 분사하는 제4분사기체를 분사하였다. 노즐에 공급된 폴리락트산 수지는 분사기체들과 접촉하여 미립화되었고, 미립화된 입자가 노즐로부터 분사되었다. 미립화된

입자는 노즐로부터 약 200mm 이격되고 30℃의 내부 온도를 가지는 냉각 챔버(직경(D)=1,100mm, 길이(L)=3,500mm)에 공급되었다. 또한, 상기 냉각 챔버는 분사된 입자가 공급되기 전부터 -25℃의 공기를 약 6m³/min의 유량으로 주입하여 회전 기류를 형성하도록 하는 외부 공기 주입부를 구비하도록 하였다. 상기 외부공기 주입구는 냉각 챔버의 상부에 동심원 기준으로 3/4 지점에 설치되었다. 냉각 챔버 내에서 40℃ 이하로 충분히 냉각된 입자는 직렬로 연결된 2개의 싸이클론을 통해 포집되었다.

[156]

[157] **실시예** 4 (폴리아마이드)

[158] 폴리아마이드 수지(BASF, Ultramid® 8202C, Mw: 약 65,000g/mol, 유리전이온도(T_g): 약 50℃, 열분해온도(T_d): 약 450℃) 100 중량%를 이축 스크류 압출기(직경(D)=32mm, 길이/직경(L/D)=40)에 공급하였다. 상기 이축 스크류 압출기는 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 240℃에서 250℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 250℃ 내지 300℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 300℃에서 320℃로 승온하도록 설계하였으며, 약 15kg/hr의 압출량 조건으로 설정하여 압출을 진행하였다. 또한 상기 압출기 내에 16L/min의 유량의 질소 기체를 압출기의 시작단에 주입한 후 압출기의 말단에서 빠져 나오도록 하였다. 압출된 폴리아마이드 수지를 80 메쉬의 메쉬망에 통과시켰다. 압출된 폴리아마이드 수지는 약 20Pa·s의 점도를 가지며, 상기 압출된 폴리아마이드 수지를 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 20으로 설정된, 내부에 복수개의 유로를 포함하는 노즐에 공급하였으며, 상기 수지는 30초의 체류시간을 가지도록 하였다. 상기 노즐은 약 430℃의 내부 온도 및 약 470℃의 말단부 온도(계산식 5에 따른 B값은 약 1.05임)로 설정되었다. 이 때, 상기 노즐은 계산식 4를 기준으로 32개의 유로를 포함하였다. 또한, 약 550℃의 질소 기체를 150m/s의 유량으로 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 45° 각도가 되도록 분사하는 제1분사기체와, 상기 제1분사기체와 동일한 온도 및 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 75° 각도가 되도록 분사하는 제2분사기체와, 상기 제1분사기체보다 25℃ 더 높은 온도 및 동일한 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 7.5° 각도가 되도록 분사하는 제3분사기체와, 상기 제1분사기체보다 10℃ 더 높은 온도 및 동일한 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 평행하게 분사하는 제4분사기체를 분사하였다. 노즐에 공급된 폴리아마이드 수지는 분사기체들과 접촉하여 미립화되었고, 미립화된 입자가 노즐로부터 분사되었다. 미립화된 입자는 노즐로부터 약 200mm 이격되고 30℃의 내부 온도를 가지는 냉각 챔버(직경(D)=1,100mm, 길이(L)=3,500mm)에 공급되었다. 또한, 상기 냉각 챔버는 분사된 입자가 공급되기 전부터 -25℃의 공기를 약 6m³

/min의 유량으로 주입하여 회전 기류를 형성하도록 하는 외부 공기 주입부를 구비하도록 하였다. 상기 외부공기 주입구는 냉각 챔버의 상부에 동심원 기준으로 3/4 지점에 설치되었다. 냉각 챔버 내에서 40℃ 이하로 충분히 냉각된 입자는 직렬로 연결된 2개의 싸이클론을 통해 포집되었다.

[159]

[160] **실시예** 5 (폴리 에테르 설폰)

[161] 폴리 에테르 설폰 수지(BASF, E1010, Mw: 약 45,000g/mol, 유리전이온도(T_g): 약 220℃, 열분해온도(T_d): 약 460℃) 100 중량%를 이축 스크류 압출기(직경(D)=32mm, 길이/직경(L/D)=40)에 공급하였다. 상기 이축 스크류 압출기는 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 370℃에서 380℃로 승온하고, 상기2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 380℃ 내지 400℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 400℃에서 420℃로 승온하도록 설계하였으며, 약 15kg/hr의 압출량 조건으로 설정하여 압출을 진행하였다. 또한 상기 압출기 내에 16L/min의 유량의 질소 기체를 압출기의 시작단에 주입한 후 압출기의 말단에서 빠져 나오도록 하였다. 압출된 폴리 에테르 설폰 수지를 80 메쉬의 메쉬망에 통과시켰다. 압출된 폴리 에테르 설폰 수지는 약 20Pa·s의 점도를 가지며, 상기 압출된 폴리 에테르 설폰 수지를 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 20으로 설정된, 내부에 복수개의 유로를 포함하는 노즐에 공급하였으며, 상기 수지는 30초의 체류시간을 가지도록 하였다. 상기 노즐은 약 440℃의 내부 온도 및 약 480℃의 말단부 온도(계산식 5에 따른 B값은 약 1.08임)로 설정되었다. 이 때, 상기 노즐은 계산식 4를 기준으로 32개의 유로를 포함하였다. 또한, 약 580℃의 질소 기체를 150 m/s의 유량으로 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 45° 각도가 되도록 분사하는 제1분사기체와, 상기 제1분사기체와 동일한 온도 및 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 75° 각도가 되도록 분사하는 제2분사기체와, 상기 제1분사기체보다 25℃ 더 높은 온도 및 동일한 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 7.5° 각도가 되도록 분사하는 제3분사기체와, 상기 제1분사기체보다 10℃ 더 높은 온도 및 동일한 유량으로 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 평행하게 분사하는 제4분사기체를 분사하였다. 노즐에 공급된 폴리 에테르 설폰 수지는 분사기체들과 접촉하여 미립화되었고, 미립화된 입자가 노즐로부터 분사되었다. 미립화된 입자는 노즐로부터 약 200mm 이격되고 30℃의 내부 온도를 가지는 냉각 챔버(직경(D)=1,100mm, 길이(L)=3,500mm)에 공급되었다. 또한, 상기 냉각 챔버는 분사된 입자가 공급되기 전부터 -25℃의 공기를 약 6m^3/min의 유량으로 주입하여 회전 기류를 형성하도록 하는 외부 공기 주입부를 구비하도록 하였다. 상기 외부공기 주입구는 냉각 챔버의 상부에 동심원 기준으로 3/4 지점에 설치되었다. 냉각 챔버 내에서 40℃ 이하로 충분히 냉각된

입자는 직렬로 연결된 2개의 싸이클론을 통해 포집되었다.

[162]

[163] **비교예 1-1**

[164] 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 45° 각도가 되도록 분사하는 제1분사기체 만을 분사하고 제2분사기체 내지 제4분사기체를 분사하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[165]

[166] **비교예 1-2**

[167] 상기 이축 스크류 압출기는 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 130℃에서 140℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 140℃ 내지 170℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 170℃에서 200℃로 승온하도록 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[168]

[169] **비교예 1-3**

[170] 고분자 수지를 메쉬망에 통과시키지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[171]

[172] **비교예 1-4**

[173] 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 35로 설정된 노즐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[174]

[175] **비교예 1-5**

[176] 계산식 4를 기준으로 4개의 유로를 포함(계산식 4에 따른 X값이 9.2임)하는 노즐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[177]

[178] **비교예 1-6**

[179] 압출기 내부로 질소 기체를 주입하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[180]

[181] **비교예 1-7**

[182] 질소 기체 대신 일반 공기(air)를 토출부에서 토출되는 고분자 수지에 분사하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[183]

[184] **비교예 2-1**

[185] 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 45° 각도가 되도록 분사하는 제1분사기체 만을 분사하고 제2분사기체 내지 제4분사기체를 분사하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[186]

[187] 비교예 2-2

[188] 상기 이축 스크류 압출기는 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 140℃에서 150℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 150℃ 내지 180℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 180℃에서 200℃로 승온하도록 설정한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[189]

[190] 비교예 2-3

[191] 고분자 수지를 메쉬망에 통과시키지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[192]

[193] 비교예 2-4

[194] 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 35로 설정된 노즐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[195]

[196] 비교예 2-5

[197] 계산식 4를 기준으로 4개의 유로를 포함(계산식 4에 따른 X값이 9.2임)하는 노즐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[198]

[199] 비교예 2-6

[200] 압출기 내부로 질소 기체를 주입하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[201]

[202] 비교예 2-7

[203] 질소 기체 대신 일반 공기(air)를 토출부에서 토출되는 고분자 수지에 분사하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[204]

[205] 비교예 3-1

[206] 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 45° 각도가 되도록 분사하는 제1분사기체 만을 분사하고 제2분사기체 내지 제4분사기체를 분사하지 않는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 고분자 입자를

제조하였다.

[207]

[208] 비교예 3-2

[209] 상기 이축 스크류 압출기는 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 140℃에서 150℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 150℃ 내지 170℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 170℃에서 180℃로 승온하도록 설정한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[210]

[211] 비교예 3-3

[212] 고분자 수지를 메쉬망에 통과시키지 않는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[213]

[214] 비교예 3-4

[215] 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 35로 설정된 노즐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[216]

[217] 비교예 3-5

[218] 계산식 4를 기준으로 4개의 유로를 포함(계산식 4에 따른 X값이 9.2임)하는 노즐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[219]

[220] 비교예 3-6

[221] 압출기 내부로 질소 기체를 주입하지 않는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[222]

[223] 비교예 3-7

[224] 질소 기체 대신 일반 공기(air)를 토출부에서 토출되는 고분자 수지에 분사하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[225]

[226] 비교예 4-1

[227] 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 45° 각도가 되도록 분사하는 제1분사기체 만을 분사하고 제2분사기체 내지 제4분사기체를 분사하지 않는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[228]

[229] 비교예 4-2

[230] 상기 이축 스크류 압출기는 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 230℃에서 240℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 240℃ 내지 280℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기 온도를 280℃에서 300℃로 승온하도록 설정한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[231]

[232] **비교예 4-3**

[233] 고분자 수지를 메쉬망에 통과시키지 않는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[234]

[235] **비교예 4-4**

[236] 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 35로 설정된 노즐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[237]

[238] **비교예 4-5**

[239] 계산식 4를 기준으로 4개의 유로를 포함(계산식 4에 따른 X값이 9.2임)하는 노즐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[240]

[241] **비교예 4-6**

[242] 압출기 내부로 질소 기체를 주입하지 않는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[243]

[244] **비교예 4-7**

[245] 질소 기체 대신 일반 공기(air)를 토출부에서 토출되는 고분자 수지에 분사하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[246]

[247] **비교예 5-1**

[248] 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 45° 각도가 되도록 분사하는 제1분사기체 만을 분사하고 제2분사기체 내지 제4분사기체를 분사하지 않는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[249]

[250] **비교예 5-2**

[251] 상기 이축 스크류 압출기는 압출기의 선단부로부터 2/10 지점까지는 압출기 온도를 360℃에서 370℃로 승온하고, 상기 2/10 지점부터 7/10 지점까지는 압출기 온도를 370℃ 내지 390℃로 승온하고, 상기 7/10 지점부터 말단부까지는 압출기

온도를 390℃에서 400℃로 승온하도록 설정한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[252]

[253] **비교예 5-3**

[254] 고분자 수지를 메쉬망에 통과시키지 않는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[255]

[256] **비교예 5-4**

[257] 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 35로 설정된 노즐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[258]

[259] **비교예 5-5**

[260] 계산식 4를 기준으로 4개의 유로를 포함(계산식 4에 따른 X값이 9.2임)하는 노즐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[261]

[262] **비교예 5-6**

[263] 압출기 내부로 질소 기체를 주입하지 않는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[264]

[265] **비교예 5-7**

[266] 질소 기체 대신 일반 공기(air)를 토출부에서 토출되는 고분자 수지에 분사하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 입자를 제조하였다.

[267]

[268] **실험예 1**

[269] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1-1 내지 5-5에 따라 제조된 고분자 수지 입자의 입도 분포를 하기와 같은 방법으로 측정하여 하기 표 1 내지 표 2에 나타내었다.
구체적으로 실시예 3 및 비교예 3-1 내지 3-5의 입도 분포는 하기 1-2) 방식으로 샘플 전처리를 진행하고 실시예 3을 제외한 모든 실시예 및 비교예 3-1 내지 3-5를 제외한 모든 비교예는 1-1) 방식으로 샘플 전처리를 진행하였다. 그 후 2) 방식에 의해 입도분포를 측정하였다.

[270] 1-1) 샘플 전처리: 에탄올에 파우더 샘플을 0.003wt%정도 넣고 50Watt/30kHz의 초음파 분산기를 이용하여 최대 진폭의 30%로 설정, 약 120초 동안 초음파를 가진하여 파우더 샘플을 에탄올 상에 분산시킨다.

[271] 1-2) 샘플 전처리: 분산제로 PEO/PPO 에틸렌 유도체를 0.1wt% 첨가한 증류수에 파우더 샘플을 0.003wt%정도 넣고 50Watt/30kHz의 초음파 분산기를 이용하여 최대 진폭의 30%로 설정, 약 120초 동안 초음파를 가진하여 파우더

샘플을 증류수 상에 분산시킨다.

[272] 2) 입도분포 측정: ISO 13320 규격에 따라 입도 분포를 측정한다.

[273] [표1]

	입도 분포		
	$D_{10}(\mu m)$	$D_{50}(\mu m)$	$D_{90}(\mu m)$
실시예 1	11	32	89
비교예 1-1	20	75	132
비교예 1-2	16	52	131
실시예 2	24	56	100
비교예 2-1	36	92	124
비교예 2-2	30	72	115
실시예 3	6	15	28
비교예 3-1	12	25	55
비교예 3-2	10	20	48
실시예 4	20	58	101
비교예 4-1	30	88	131
비교예 4-2	26	75	127
실시예 5	28	65	115
비교예 5-1	40	95	147
비교예 5-2	35	83	133

[274] [표2]

	입도 분포			
	D_{10}(㎛)	D_{50}(㎛)	D_{90}(㎛)	D
실시예 1	11	32	89	16
비교예 1-3	7	31	105	31
비교예 1-4	4	31	109	72
비교예 1-5	5	33	107	54
실시예 2	24	56	100	8.6
비교예 2-3	11	55	123	30
비교예 2-4	7	56	138	70
비교예 2-5	9	59	135	48
실시예 3	6	15	28	9.7
비교예 3-3	4	14	56	28
비교예 3-4	2	15	59	72
비교예 3-5	3	19	58	49
실시예 4	20	58	101	11
비교예 4-3	11	57	117	31
비교예 4-4	7	55	138	68
비교예 4-5	8	56	132	55
실시예 5	28	65	115	8.5
비교예 5-3	13	64	140	29
비교예 5-4	8	66	149	73
비교예 5-5	10	67	145	50

[275] 상기 표 1 내지 표 2에 따르면, 실시예 1에 따라 제조된 입자의 입경은 비교예 1-1 내지 1-5에 따라 제조된 입자의 입경과는 달리 D_{90} 평균 입경의 값이 25 내지 30㎛ 작은 것을 확인할 수 있다. 실시예 2 내지 5에 따라 제조된 입자의 입경도 상기 기술된 내용과 같은 경향을 보인다.

[276] 먼저, 실시예 1 내지 5와 비교예 1-1 내지 비교예 5-1을 비교해 보면, 제 1분사기체만 사용하는 비교예 1-1 내지 비교예 5-1의 경우 제 1~4분사기체를 사용하는 실시예 1 내지 5의 경우보다 고분자가 기체를 만날 확률이(횟수가) 작아지므로 상대적으로 입도분포가 커지는 쪽으로 파우더가 제조된다.

[277] 또, 실시예 1 내지 5와 비교예 1-2 내지 비교예 5-2를 비교해 보면, 압출기 온도

조건이 전반적으로 낮아진 비교예 1-2 내지 비교예 5-2의 경우 압출기에서 수지가 받는 열량이 상대적으로 작아져 실시예 1 내지 5와 대비할 때 입도분포가 커지게 된다.

[278] 또, 실시예 1 내지 5와 비교예 1-3 내지 비교예 5-3을 비교해 보면, 고분자 수지를 메쉬망을 통과시키지 않고 입자를 제조한 비교예 1-3 내지 비교예 5-3의 경우, 고분자의 겔화가 골고루 이루어지지 않아 입경의 편차가 심해진다. 즉, 입도분포가 넓어지게 된다.

[279] 또, 실시예 1 내지 5와 비교예 1-4 내지 비교예 5-4를 비교해 보면, 노즐을 설계할 때 수지가 투입되는 투입부의 면적은 바뀌지 않으므로, 수지가 분사되는 토출부의 면적(A)과 수지가 투입되는 투입부의 면적(B)의 비율(A/B)이 35로 설정된 비교예 1-4 내지 비교예 5-4의 노즐을 사용하게 되면 비율(A/B)이 20으로 설정된 실시예 1 내지 5 대비 크기 때문에, 수지의 투입량이 동일하다고 하면 수지의 두께 편차가 커져 입경의 편차가 심해진다. 따라서 입도분포가 넓어지게 된다

[280] 또, 실시예 1 내지 5와 비교예 1-5 내지 비교예 5-5를 비교해 보면, 기체의 유로 갯수가 줄어들면 기체가 수지에 균일한 속도로 부딪힐 확률이 줄어들므로 입경의 편차가 심해져 입도분포가 넓어지게 된다.

[281] 또, 실시예 1 내지 5와 비교예 1-3 내지 비교예 5-3, 비교예 1-4 내지 비교예 5-4, 비교예 1-5 내지 비교예 5-5를 비교해 보면, 실시예 1 내지 5의 경우, 5 내지 20, 보다 구체적으로는 7 내지 18의 D 값을 가지며, 구체적으로 폴리프로필렌의 경우 10 내지 20, 바람직하게는 13 내지 18의 D 값을 가지고, 열가소성 폴리우레탄의 경우 5 내지 12, 바람직하게는 7 내지 10의 D 값을 가지고, 폴리락트산의 경우 6 내지 13, 바람직하게는 8 내지 11의 D 값을 가지고, 폴리아마이드의 경우 7 내지 15, 바람직하게는 8 내지 14의 D 값을 가지고, 폴리에테르 설폰의 경우 5 내지 12, 바람직하게는 7 내지 10의 D 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 평균 입경 상기 입자가 상술한 범위의 D 값을 만족함에 따라서, 평균 입경을 중심으로 큰 입자와 작은 입자들이 적당한 비율로 입자가 분포되어 실제 제품에 적용 시 우수한 물성을 나타낼 수 있었다.

[282]

[283] 따라서, 입자들이 실시예 1 내지 실시예 5에 따라 제조된 입자와 같은 입경 분포를 갖는 경우, 제품에 적용 시 평균 입경만을 조절하는 경우에 가지는 단점을 효율적으로 보완할 수 있다.

[284]

[285] **실험예 2**

[286] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1-6 내지 1-7, 2-6 내지 2-7, 3-6 내지 3-7, 4-6 내지 4-7 및 5-6 내지 5-7에 따라 제조된 입자의 물성을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[287] 하기 중량평균 분자량의 경우, Agilent Technologies 사의 1200 series 의

측정장치를 사용하여 GPC법을 이용하여 측정하였다. 구체적으로 실시예 1 및 비교예 1-6 내지 1-7은 1-1)의 방식으로 샘플 전처리를 진행하고 실시예 3 및 비교예 3-6 내지 3-7은 1-2)의 방식으로, 실시예 1 및 실시예 3, 비교예 1-6 내지 1-7, 비교예 3-6 내지 3-7을 제외한 나머지 실시예 및 비교예는 1-3)의 방식으로 샘플 전처리를 진행하였다.

[288] 1-1) 샘플 전처리 : 파우더 샘플 30mg을 10ml의 0.04% 농도의 부틸화 히드록시 톨루엔(butylylated hydroxytoluene)용매가 첨가된 트리클로로벤젠(trichlorobenzene) 용매를 이용하여 완전히 용해 시킨 후 0.45㎛의 기공 크기(pore size)를 갖는 폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene) 필터를 이용하여 걸러준다.

[289] 1-2) 샘플 전처리 : 파우더 샘플 50mg을 10ml의 클로로포름(chloroform) 용매를 이용하여 완전히 용해 시킨 후 0.45㎛의 기공 크기(pore size)를 갖는 폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene) 필터를 이용하여 걸러준다.

[290] 1-3) 샘플 전처리 : 파우더 샘플 50mg을 10ml의 0.05몰농도의 브로민화 리튬(LiBr)이 첨가된 디메틸포름아미드(dimethylformamide) 용매를 이용하여 완전히 용해 시킨 후 0.45㎛의 기공 크기(pore size)를 갖는 폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene) 필터를 이용하여 걸러준다.

[291] 이 후 실시예 1 및 비교예 1-6 내지 1-7은 고온 GPC 기기를 이용하여 중량평균분자량을 측정하였고 실시예 2 내지 5 및 비교예 2-6 내지 5-7은 일반 GPC 기기를 이용하여 중량평균분자량을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

[292] 하기 b*값은, 물체의 색상측정에서 노랑색과 파랑색의 정도를 표현하는 지표로 +값이 클수록 노랑색을 띠며, -값이 클수록 파랑색에 가까운 것을 의미한다. 파우더를 틀에 넣고 파우더 프레스기를 이용하여 상온에서 1bar로 1분을, 7bar로 3분을 눌러서 b* 측정용 샘플을 만든 다음, BYK Gardner사의 Spectro-guide라는 휴대용 색차계를 이용하여 b*를 측정하였고 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

[293] [표3]

	중량평균분자량(g/mol)	b*
실시예 1	54,000	-0.47
비교예 1-6	50,000	-0.38
비교예 1-7	35,000	2.12
실시예 2	60,000	5.45
비교예 2-6	56,000	5.72
비교예 2-7	45,000	11.5
실시예 3	42,200	5.16
비교예 3-6	39,000	5.35
비교예 3-7	29,000	9.69
실시예 4	57,500	6.44
비교예 4-6	53,000	6.76
비교예 4-7	45,000	13.22
실시예 5	41,000	5.75
비교예 5-6	37,000	5.96
비교예 5-7	30,000	12.47

[294] 상기 표 3에 따르면, 비교예 1-7의 입자는 실시예 1 입자 대비하여 중량평균 분자량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 비교예 1-7의 경우, 토출부에서 토출되는 고분자 수지에 공기를 분사하여 미립화 하는 과정에서 고분자와 공기에 포함된 산소가 산화 반응을 함에 따라서 고분자 체인의 사슬이 끊어지게 되며, 이에 따라 고분자의 분자량이 중량평균 분자량이 작아지게 되기 때문이다. 그러나 실시예 1의 경우, 고분자 수지에 비활성 기체인 질소 가스를 분사함에 따라서 산화반응이 일어나지 않아서, 분자량이 저하되지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 비교예 1-6 입자는 실시예 1과 비교하여 분자량의 변화가 크지 않은 것을 알 수 있는데 이는 압출기 내로 질소를 유입하는 것보다 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지에 질소 가스를 분사하여 미립화하는 것이 분자량 저하를 막는 방법에 있어 더 효과적인 것임을 의미한다.

[295] 또한, 비교예 1-7의 입자는 실시예 1 입자 대비하여 색변화가 일어나는 것을 알 수 있었다. 이 역시 비교예 1-7의 경우, 토출부에서 토출되는 고분자 수지에 공기를 분사하여 미립화 하는 과정에서 고분자와 공기에 포함된 산소가 산화 반응을 함에 따라서 라디칼이 형성되면서, 체인의 이중결합이 발생하고 이러한 이중결합으로 인하여 발색단이 생성되어 황변이 일어난다. 그러나 실시예 1의

경우, 고분자 수지에 비활성 기체인 질소 가스를 분사함에 따라서 라디칼 형성이 억제되어 이중결합 발생에 따른 발색단의 생성을 방지하여, 황변을 방지할 수 있었다. 또한 비교예 1-6 입자는 실시예 1과 비교하여 b*값 변화가 크지 않은 것을 알 수 있는데 이는 압출기 내로 질소를 유입하는 것보다 노즐의 토출부에서 토출되는 고분자 수지에 질소 가스를 분사하여 미립화하는 것이 황변을 최소화하는 방법에 있어 더 효과적인 것임을 의미한다.

[296] 실시예 2 내지 5에 따라 제조된 입자와 비교예 2-6 내지 2-7, 3-6 내지 3-7, 4-6 내지 4-7 및 5-6 내지 5-7에 따라 제조된 입자들 역시 상기 기술된 내용과 같은 경향을 보인다.

[297] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것이며, 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

[298]

[299] [부호의 설명]

[300] 10: 노즐

[301] 20: 제 1 기체 흐름(제 1분사 기체, 제 2분사 기체)

[302] 30: 열가소성 고분자 수지와 제 4분사 기체 흐름

[303] 40: 제 2 기체 흐름(제 3분사 기체)

[304] 50: 제 4분사 기체

[305] 60: 제 1분사 기체

[306] 70: 제 2분사 기체

[307] 80: 제 3분사 기체

청구범위

[청구항 1] (1) 열가소성 고분자 수지를 압출기로 압출하는 단계;
(2) 압출된 고분자 수지를 비활성 기체로 입자화하는 단계; 및
(3) 입자화된 열가소성 고분자 수지를 냉각하는 단계;를 포함하는
열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
(4) 냉각된 열가소성 고분자 입자를 포집하는 단계;를 더 포함하는
열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 (1) 단계와 상기 (2) 단계 사이에, (1-1) 압출된 열가소성 고분자를
메쉬망에 통과 시키는 단계;를 더 포함하는 열가소성 고분자 입자의
제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 고분자는 폴리프로필렌, 열가소성 폴리우레탄, 폴리락트산,
폴리아마이드 및 폴리 에테르 설폰으로 이루어지는 군에서 선택되는
고분자인 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 (1) 단계의 고분자 수지는, 1kg/hr 내지 20kg/hr의 압출 속도로
압출되는 것을 특징으로 하는, 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 (1) 단계에서, 압출기 내에 비활성 기체를 주입하는 것을 특징으로
하는, 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 비활성 기체는 압출기의 시작단에 주입되고, 압출기의 말단에서
빠져 나오는 것을 특징으로 하는, 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 비활성 기체는 4 내지 64L/min의 유량으로 주입되는 것을 특징으로
하는, 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
복수개의 분사기로 분사되는 비활성 기체는 노즐의 토출부에서 토출되는
열가소성 고분자 수지를 향하여 분사되고,
제1분사 기체의 온도는 250℃ 내지 600℃이고,
제2분사 기체의 온도는 제1분사 기체와 ±10℃ 차이가 나는 것을 특징으로
하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
제3분사 기체의 온도는 제1분사 기체 보다 0℃ 내지 50℃ 더 높은 것을
특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 11] 제9항에 있어서,
제4분사 기체의 온도는 제1분사 기체 보다 0℃ 내지 20℃ 더 높은 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 12] 제9항에 있어서,
상기 (2) 단계에서,
상기 열가소성 고분자가 노즐로 분사되기 전에, 노즐에서 흘러 내리는 열가소성 고분자 수지의 용융물에 제 4분사 기체를 분사하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 (2) 단계에서, 상기 비활성 기체의 분사 속도가 100 내지 200 m/s가 되도록 분사하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 14] 제9항에 있어서,
상기 제1 분사기체는 열가소성 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 20~70°각도가 되도록 분사하고, 제2분사 기체는 열가소성 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 70 내지 80° 각도로 분사하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 15] 제10항에 있어서,
상기 제3 분사 기체는 열가소성 고분자 수지의 토출 방향을 기준으로 -5 내지 -10° 각도로 분사하고, 제 4분사기체는 열가소성 고분자 수지의 토출 방향과 평행하게 분사하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 16] 제1항에 있어서,
상기 (3) 단계에서, 노즐과 냉각챔버 사이의 거리가 0.1 내지 1.0 m인것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 17] 제1항에 있어서,
상기 (3) 단계에서, 상기 입자화된 열가소성 고분자 수지가 25 내지 40℃의 내부 온도를 가지는 냉각 챔버에 의하여 냉각되는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 냉각 챔버는 -30 내지 -10℃의 외부 공기가 유입되는 외부 공기 주입구를 구비하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 19] 제18항에 있어서,
상기 냉각 챔버는 상기 외부 공기 주입구를 복수 개 구비하고 있으며,
상기 복수 개의 외부 공기 주입구는 열가소성 고분자 입자의 자유 낙하 흐름에 방해되지 않도록 설치되는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 20] 제19항에 있어서,

상기 냉각 챔버의 상부에 외부 공기 주입구를 복수 개 구비하고 있으며, 상기 외부공기 주입구는 냉각 챔버의 동심원 기준으로 1/2 내지 3/4 지점에 설치되는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 21] 제19항에 있어서,
상기 냉각 챔버의 측면에 외부 공기 주입구를 복수 개 구비하고 있으며, 상기 외부공기 주입구의 공기 유입 속도는 0.5~10 m/s인 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 22] 제2항에 있어서,
상기 (4) 단계는 복수의 사이클론을 직렬 또는 병렬로 사용하여 입자를 포집하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 23] 제22항에 있어서,
상기 복수의 사이클론은 서로 압력 조건을 다르게 하여 입자의 포집을 조절하는 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 24] 제3항에 있어서,
상기 (1-1) 단계의 메쉬망은 60 내지 100 메쉬인 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 25] 제1항에 있어서,
상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 아르곤 및 네온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 26] 제6항에 있어서,
상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 아르곤 및 네온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 열가소성 고분자 입자의 제조방법.

[청구항 27] 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되는 입자로서, 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 40,000 내지 70,000 g/mol인 폴리프로필렌 입자.

[청구항 28] 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되는 입자로서, 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 50,000 내지 80,000 g/mol인 열가소성 폴리우레탄 입자.

[청구항 29] 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되는 입자로서, 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 35,000 내지 60,000 g/mol인 폴리락트산 입자.

[청구항 30] 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되는 입자로서, 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 50,000 내지 65,000 g/mol인 폴리아마이드 입자.

[청구항 31] 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되는 입자로서, 상기 입자의 중량평균 분자량(Mw)은 35,000 내지 50,000 g/mol인 폴리 에테르 설폰 입자.

[청구항 32] 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되는 입자로서, 상기 입자의 b*값은 1.0 이하인 폴리프로필렌 입자.

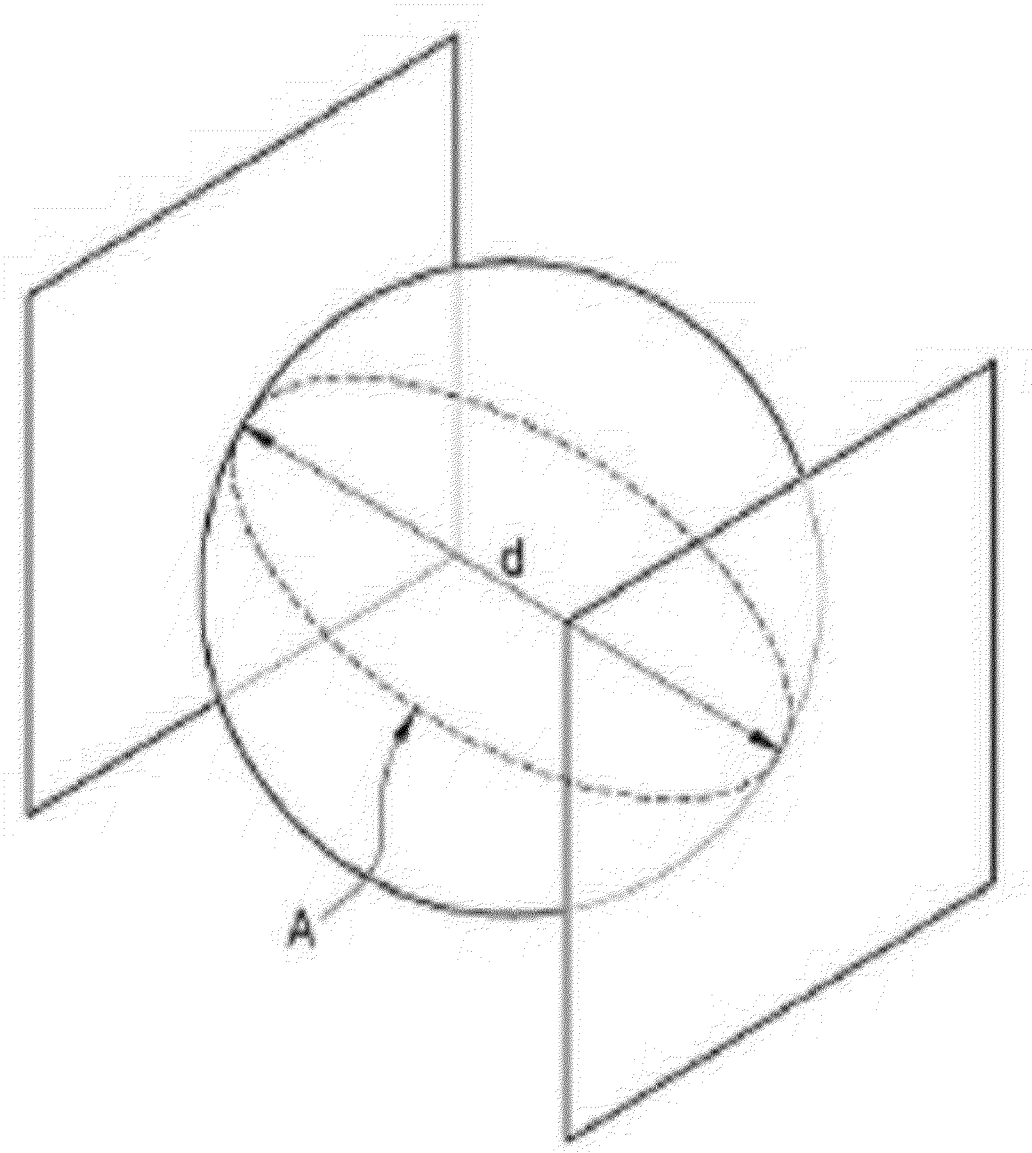
[청구항 33] 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되는 입자로서, 상기 입자의 b*값은 10.0 이하인 열가소성 폴리우레탄 입자.

[청구항 34] 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되는 입자로서, 상기 입자의 b*값은 8.0 이하인 폴리락트산 입자.

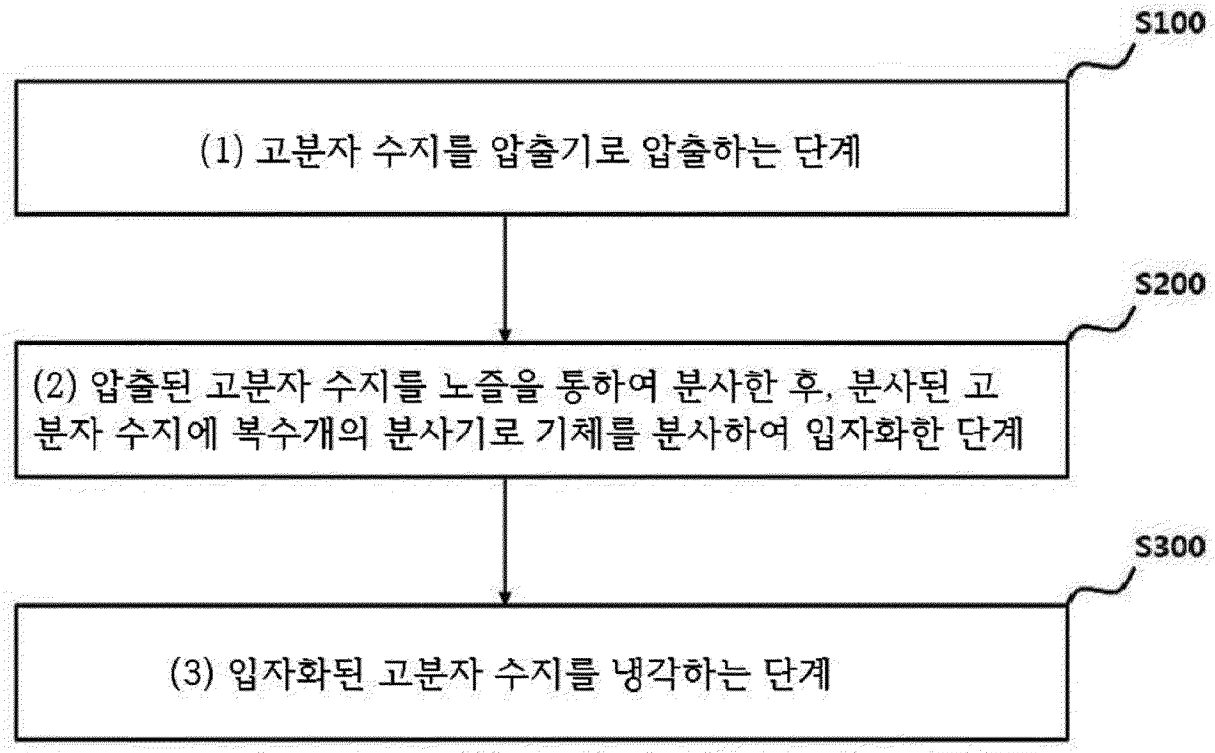
[청구항 35] 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되는 입자로서, 상기 입자의 b*값은 12.0 이하인 폴리아마이드 입자.

[청구항 36] 연속적인 매트릭스(matrix) 상으로 형성되는 입자로서, 상기 입자의 b*값은 10.0 이하인 폴리 에테르 설폰 입자.

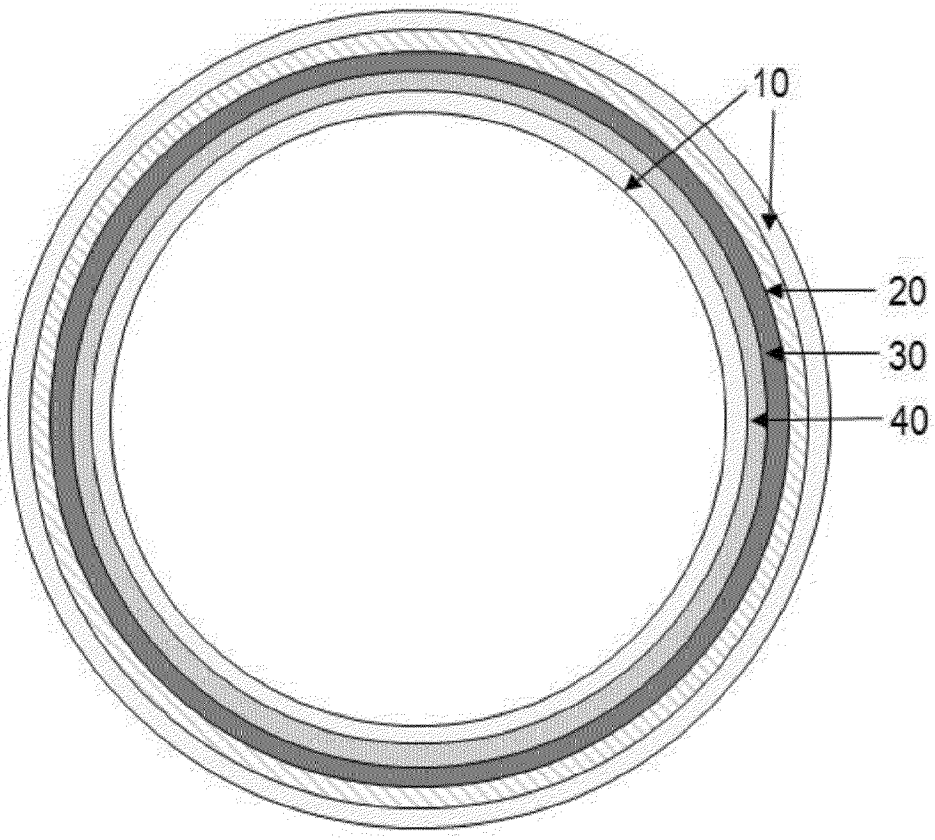
[도1]



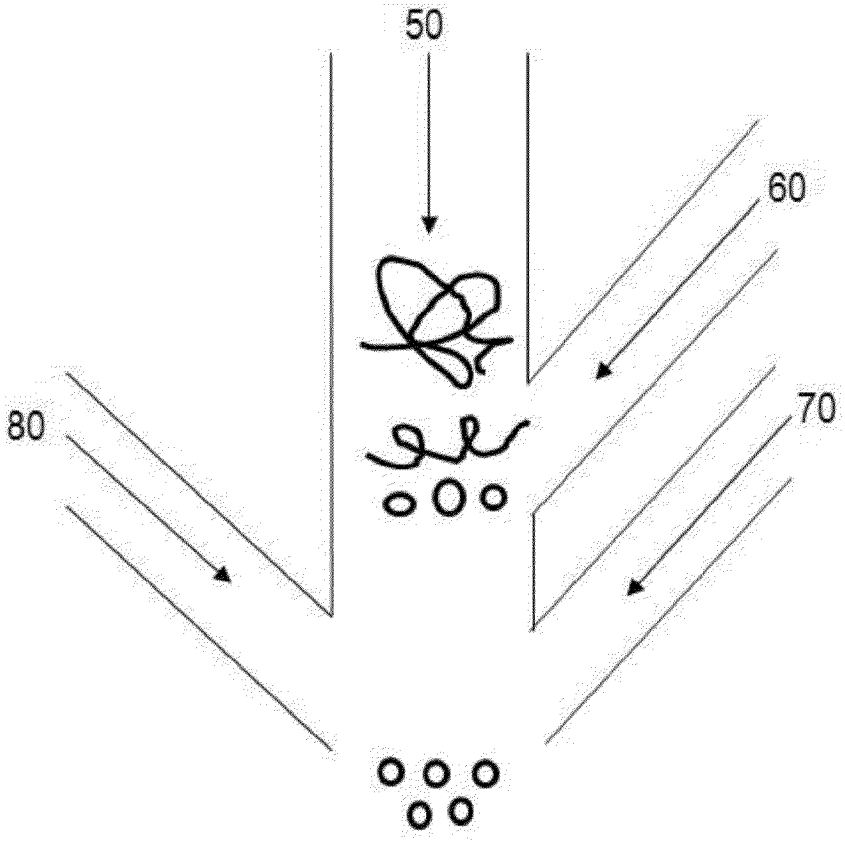
[도2]


S100
(1) 고분자 수지를 압출기로 압출하는 단계
S200
(2) 압출된 고분자 수지를 노즐을 통하여 분사한 후, 분사된 고분자 수지에 복수개의 분사기로 기체를 분사하여 입자화한 단계
S300
(3) 입자화된 고분자 수지를 냉각하는 단계

[도3]


10
20
30
40

[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/012291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/12(2006.01)i; **C08L 67/04**(2006.01)i; **C08L 77/00**(2006.01)i; **B29B 11/14**(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)

C08J 3/12(2006.01); B05B 7/06(2006.01); B29B 9/16(2006.01); B29C 44/50(2006.01); C08J 9/00(2006.01); C08J 9/16(2006.01); C08J 9/28(2006.01); C08L 23/06(2006.01)

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: 고분자(polymer), 폴리프로필렌(Polypropylene, 압출(extruding), 비활성기체(inert gas), 냉각(cooling)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0103751 A (LG HAUSYS, LTD.) 19 September 2018 (2018-09-19) See claims 1 and 12; and paragraphs [0007], [0027], [0029] and [0043]-[0044].	1-36
Y	KR 10-2001-0022519 A (HUNTSMAN CORPORATION) 15 March 2001 (2001-03-15) See claims 1 and 12; pages 3-4; and figure 1.	1-36
A	KR 10-2015-0078004 A (TORAY CHEMICAL KOREA INC.) 08 July 2015 (2015-07-08) See claims 1-3.	1-36
A	JP 2000-052341 A (NIPPON PNEUMATIC MFG CO., LTD.) 22 February 2000 (2000-02-22) See claim 1.	1-36
A	JP 2006-273930 A (TEIJIN ENGINEERING LTD.) 12 October 2006 (2006-10-12) See claim 1.	1-36

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
18 December 2020	**21 December 2020**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/012291

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2018-0103751 A	19 September 2018	EP 3594268 A1	15 January 2020
		EP 3594269 A1	15 January 2020
		EP 3594270 A1	15 January 2020
		EP 3594271 A1	15 January 2020
		JP 2020-509144 A	26 March 2020
		JP 2020-510109 A	02 April 2020
		JP 2020-510115 A	02 April 2020
		JP 2020-511568 A	16 April 2020
		KR 10-2018-0103664 A	19 September 2018
		KR 10-2018-0103665 A	19 September 2018
		KR 10-2018-0103666 A	19 September 2018
		KR 10-2018-0103667 A	19 September 2018
		KR 10-2018-0103668 A	19 September 2018
		KR 10-2018-0103669 A	19 September 2018
		KR 10-2018-0103745 A	19 September 2018
		KR 10-2018-0103746 A	19 September 2018
		KR 10-2018-0103748 A	19 September 2018
		KR 10-2018-0103750 A	19 September 2018
		KR 10-2018-0103752 A	19 September 2018
		US 2020-0032005 A1	30 January 2020
		US 2020-0032049 A1	30 January 2020
		US 2020-0071470 A1	05 March 2020
		US 2020-0316819 A1	08 October 2020
		WO 2018-164539 A1	13 September 2018
		WO 2018-164540 A1	13 September 2018
		WO 2018-164541 A1	13 September 2018
		WO 2018-164542 A1	13 September 2018
KR 10-2001-0022519 A	15 March 2001	AU 2239999 A	14 February 2000
		AU 8590498 A	22 February 1999
		BR 9810778 A	19 September 2000
		BR 9912681 A	09 October 2001
		CA 2297102 A1	11 February 1999
		CA 2338464 A1	03 February 2000
		CN 1265689 A	06 September 2000
		CN 1313876 A	19 September 2001
		EP 1000115 A1	17 May 2000
		EP 1000115 B1	14 November 2001
		EP 1102808 A1	30 May 2001
		ID 24187 A	13 July 2000
		ID 28908 A	12 July 2001
		JP 2001-512165 A	21 August 2001
		JP 2003-524667 A	19 August 2003
		KR 10-2001-0071021 A	28 July 2001
		NO 20000354 L	24 January 2000
		NO 20010367 L	23 March 2001
		NZ 502493 A	20 December 2002
		US 5977195 A	02 November 1999
		US 6093750 A	25 July 2000
		WO 00-05296 A1	03 February 2000
		WO 99-06477 A1	11 February 1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/012291

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2015-0078004 A	08 July 2015	None	
JP 2000-052341 A	22 February 2000	None	
JP 2006-273930 A	12 October 2006	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2020/012291

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/12(2006.01)i; **C08L 67/04**(2006.01)i; **C08L 77/00**(2006.01)i; **B29B 11/14**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/12(2006.01); B05B 7/06(2006.01); B29B 9/16(2006.01); B29C 44/50(2006.01); C08J 9/00(2006.01); C08J 9/16(2006.01); C08J 9/28(2006.01); C08L 23/06(2006.01)

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: 고분자(polymer), 폴리프로필렌(Polypropylene, 압출(extruding), 비활성 기체(inert gas), 냉각(cooling)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0103751 A ((주)엔지하우시스) 2018.09.19 청구항 1, 12; 단락 [0007], [0027], [0029], [0043]-[0044]	1-36
Y	KR 10-2001-0022519 A (헌츠만 코포레이션) 2001.03.15 청구항 1, 12; 페이지 3-4; 도면 1	1-36
A	KR 10-2015-0078004 A (도레이케미칼 주식회사) 2015.07.08 청구항 1-3	1-36
A	JP 2000-052341 A (NIPPON PNEUMATIC MFG CO., LTD.) 2000.02.22 청구항 1	1-36
A	JP 2006-273930 A (TEIJIN ENGINEERING LTD.) 2006.10.12 청구항 1	1-36

☐ 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
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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	국제조사보고서 발송일
2020년12월18일(18.12.2020)	**2020년12월21일(21.12.2020)**
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 **대한민국 특허청** **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)** 팩스 번호 **+82-42-481-8578**	심사관 **허주형** 전화번호 **+82-42-481-5373**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/012291

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0103751 A	2018/09/19	EP 3594268 A1	2020/01/15
		EP 3594269 A1	2020/01/15
		EP 3594270 A1	2020/01/15
		EP 3594271 A1	2020/01/15
		JP 2020-509144 A	2020/03/26
		JP 2020-510109 A	2020/04/02
		JP 2020-510115 A	2020/04/02
		JP 2020-511568 A	2020/04/16
		KR 10-2018-0103664 A	2018/09/19
		KR 10-2018-0103665 A	2018/09/19
		KR 10-2018-0103666 A	2018/09/19
		KR 10-2018-0103667 A	2018/09/19
		KR 10-2018-0103668 A	2018/09/19
		KR 10-2018-0103669 A	2018/09/19
		KR 10-2018-0103745 A	2018/09/19
		KR 10-2018-0103746 A	2018/09/19
		KR 10-2018-0103748 A	2018/09/19
		KR 10-2018-0103750 A	2018/09/19
		KR 10-2018-0103752 A	2018/09/19
		US 2020-0032005 A1	2020/01/30
		US 2020-0032049 A1	2020/01/30
		US 2020-0071470 A1	2020/03/05
		US 2020-0316819 A1	2020/10/08
		WO 2018-164539 A1	2018/09/13
		WO 2018-164540 A1	2018/09/13
		WO 2018-164541 A1	2018/09/13
		WO 2018-164542 A1	2018/09/13
KR 10-2001-0022519 A	2001/03/15	AU 2239999 A	2000/02/14
		AU 8590498 A	1999/02/22
		BR 9810778 A	2000/09/19
		BR 9912681 A	2001/10/09
		CA 2297102 A1	1999/02/11
		CA 2338464 A1	2000/02/03
		CN 1265689 A	2000/09/06
		CN 1313876 A	2001/09/19
		EP 1000115 A1	2000/05/17
		EP 1000115 B1	2001/11/14
		EP 1102808 A1	2001/05/30
		ID 24187 A	2000/07/13
		ID 28908 A	2001/07/12
		JP 2001-512165 A	2001/08/21
		JP 2003-524667 A	2003/08/19
		KR 10-2001-0071021 A	2001/07/28
		NO 20000354 L	2000/01/24
		NO 20010367 L	2001/03/23
		NZ 502493 A	2002/12/20
		US 5977195 A	1999/11/02
		US 6093750 A	2000/07/25
		WO 00-05296 A1	2000/02/03
		WO 99-06477 A1	1999/02/11

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/012291

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0078004 A	2015/07/08	없음	
JP 2000-052341 A	2000/02/22	없음	
JP 2006-273930 A	2006/10/12	없음	