

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2020년 5월 7일 (07.05.2020)



(10) 국제공개번호  
WO 2020/091391 A1

- (51) 국제특허분류:  
B01D 3/14 (2006.01) B01D 3/42 (2006.01)  
B01D 3/32 (2006.01) C08J 11/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/014390
- (22) 국제출원일: 2019년 10월 29일 (29.10.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2018-0133010 2018년 11월 1일 (01.11.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 고준석 (KO, Jun Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정희인 (JEONG, Hoi In); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정석 (LEE, Jeong Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김동민 (KIM, Dong Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤수지 (YOON, Su Ji); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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,

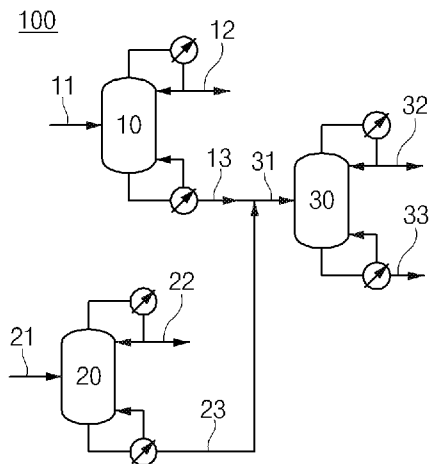
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,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

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

공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING ORGANIC SOLVENT FROM ORGANIC SOLVENT-CONTAINING MIXED SOLUTION

(54) 발명의 명칭: 유기용매 함유 혼합용액으로부터 유기용매의 분리방법



(57) Abstract: The present invention relates to: a method for separating an organic solvent, whereby an organic solvent can be easily separated and recovered from an organic solvent-containing mixed solution; and an organic solvent separation system capable of performing same.

(57) 요약서: 본 발명은 유기용매를 포함하는 혼합용액으로부터 유기용매를 용이하게 분리 회수할 수 있는, 유기용매의 분리방법 및 이를 수행할 수 있는 유기용매 분리 시스템에 관한 것이다.

WO 2020/091391 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 유기용매 함유 혼합용액으로부터 유기용매의 분리방법

#### 기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용  
 [2] 본 출원은 2018년 11월 01일자 한국 특허 출원 제10-2018-0133010호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

#### [4] 기술분야

- [5] 본 발명은 유기용매를 포함하는 혼합용액으로부터 유기용매를 용이하게 분리 회수할 수 있는, 유기용매의 분리방법 및 이를 수행할 수 있는 유기용매 분리 시스템에 관한 것이다.

[6]

#### 배경기술

- [7] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 구름 저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 젖은 노면 저항성으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.
- [8] 타이어의 구름 저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게 하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50°C 내지 80°C의 반발탄성,  $\tan \delta$ , 굽리치 발열 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나  $\tan \delta$ , 굽리치 발열이 작은 고무 재료가 바람직하다.
- [9] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 젖은 노면 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR이라 함)와 같은 공액디엔계 중합체 또는 공중합체가 유화중합이나 용액중합에 의해 제조되어 타이어용 고무로서 이용되고 있다. 이 중, 유화중합에 비해 용액중합이 갖는 최대의 장점은 고무 물성을 규정하는 비닐 구조 함량 및 스티렌 함량을 임의로 조절할 수 있고, 커플링(coupling)이나, 변성(modification) 등에 의해 분자량 및 물성 등을 조절할 수 있다는 점이다. 따라서, 최종 제조된 SBR 이나 BR의 구조 변화가 용이하고, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임을 줄이고 실리카 또는 카본블랙 등의 충전제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액중합에 의한 SBR 및 BR이 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.
- [10] 한편, 용액중합으로 제조 시, 중합반응 이후 미반응 단량체와 유기용매를 회수하여 재사용하기 위해 스틱 스트리핑 및 증류 등의 방법이 사용된다.

- [11] 상기 스티프 스트리핑은 중합반응 이후 얻어진 중합체 용액을 스티프와 접촉시킴으로써 고무 입자를 형성시키고, 고무 입자를 제외한 유기용매를 포함하는 휘발성 물질을 분리하는 공정으로, 분리된 휘발성 물질 중에서는 미반응 단량체와 유기용매를 비롯하여 단량체의 이합체 및 삼합체, 중합반응에 사용된 극성첨가제와 같은 첨가제 등이 포함되어 있으며, SBR과 BR의 제조공정에 있어 경제성 증가 및 중합 안정성을 위해서는 상기 휘발성 물질 중에서 미반응 단량체와 유기용매는 회수하여 재사용하고 나머지 단량체의 이합체, 삼합체, 첨가제 등을 포함하는 고비점 물질은 분리하여 제거해야 한다.
- [12] 따라서, 통상 증류탑을 이용하여 상기 휘발성 물질로부터 고비점 물질을 분리 제거하고, 유기용매를 분리 회수하고 있으나, 상기 고비점 물질 제거시 유기용매가 다량 함유되어 제거되는 문제가 있다.
- [13] 특히, SBR 제조공정의 경우에는 증류탑의 탑저로부터 미반응된 방향족 비닐계 단량체가 다른 고비점 물질과 유기용매와 함께 배출되고, 이에 탑저로 배출되는 유기용매의 함량을 줄이기 위해 탑저의 온도를 100°C 이상으로 높여 유기용매의 배출량을 고비점 물질 대비 1.5배 이하로 조절하는 경우에는 탑저에서의 미반응된 방향족 비닐계 단량체의 비율이 높아져 이들 단량체 간 중합이 발생되어 재비기 및 이송배관의 막힘현상이 발생하고, 결과적으로 전체 SBR 제조공정의 정지가 불가피해지며 생산성 저하 문제가 발생할 수 있다.
- [14] 따라서, SBR 제조공정의 경제성 확보 및 안정성을 위해서는 제조공정의 스티프 스트리핑 이후 발생된 휘발성 물질인 폐 용액으로부터 유기용매를 용이하게 분리 회수할 수 있는 방법의 개발이 필요한 실정이다.
- [15] [선행기술문헌]
- [16] [특허문헌]
- [17] (특허문헌 1) KR10-2017-0141872 A
- [18]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [19] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 유기용매를 포함하는 혼합용액, 예컨대 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체의 제조공정의 스티프 스트리핑 공정으로부터 발생된 폐 용액으로부터 유기용매를 용이하게 분리 회수할 수 있는 유기용매의 분리방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [20] 본 발명의 다른 목적은 상기의 유기용매의 분리방법을 수행할 수 있는 유기용매 분리 시스템을 제공하는 것이다.
- [21]

### 과제 해결 수단

- [22] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 제1 증류탑에 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 혼합용액을 투입하여, 탑정으로 유기용매를 회수하고,

탑저로 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획을 배출하는 과정(단계 1-1); 및 제2 증류탑에 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 혼합용액을 투입하여, 탑정으로 유기용매를 회수하고, 탑저로 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획을 배출하는 과정(단계 1-2); 이 서로 독립적으로 수행되는 단계(단계 1); 및 2) 상기 제1 분획과 제2 분획을 제3 증류탑에 투입하여, 탑정으로부터 유기용매 풍부분획을, 탑저로부터 고비점 화합물 A 및 고비점 화합물 B를 포함하는 고비점 화합물 풍부분획을 회수하는 단계(단계 2)를 포함하고, 상기 고비점 화합물 풍부분획은 미반응 방향족 비닐계 단량체를 30 중량% 미만으로 포함하는 것이며, 상기 제1 혼합용액은 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 중합체가 제거된 폐 용액이고, 상기 제2 혼합용액은 희토류 금속 촉매화 부타디엔 중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 중합체가 제거된 폐 용액인 것인 유기용매의 분리방법을 제공한다.

- [23] 또한, 본 발명은 일 측면에 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 혼합용액을 공급하는 제1 공급라인이 구비되고, 탑정에 유기용매를 회수하는 제1 유기용매 회수라인이 구비되며, 탑저에 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획을 배출하는 제1 배출라인이 구비된 제1 증류탑; 일 측면에 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 혼합용액을 공급하는 제2 공급라인이 구비되고, 탑정에 유기용매를 회수하는 제2 유기용매 회수라인이 구비되며, 탑저에 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획을 배출하는 제2 배출라인이 구비된 제2 증류탑; 및 일 측면에 제1 배출라인 및 제2 배출라인과 연결되어 제1 분획과 제2 분획을 공급하는 제3 공급라인이 구비되고, 탑정에는 유기용매 풍부분획을 회수하는 탑정 회수라인이, 탑저에는 고비점 화합물 A 및 고비점 화합물 B를 포함하는 고비점 화합물 풍부분획을 회수하는 탑저 회수라인이 구비된 제3 증류탑을 포함하는 분리 시스템을 제공한다.

[24]

### 발명의 효과

- [25] 본 발명에 따른 분리방법은 유기용매를 포함하는 혼합용액, 예컨대 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 발생된 폐 용액으로부터 유기용매를 분리 회수함에 있어 미반응 방향족 비닐계 단량체를 포함하지 않는 희토류 금속 촉매화 부타디엔 중합체의 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 발생된 폐 용액을 혼합시켜 유기용매를 분리함으로써 혼합용액 내 방향족 비닐계 단량체의 비율이 낮아질 수 있고 따라서 배출되는 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 비율이 감소하더라도 방향족 비닐계 단량체의 비율은 30 중량% 미만으로 유지될 수 있으며, 결과적으로 재비기 및 이송배관의 막힘현상 없이 유기용매 손실율을 현저히 감소시킬 수 있다.

[26] 또한, 본 발명에 따른 분리방법은 제3 증류탑의 탑저 온도 및 압력을 특정조건으로 조절함으로써 탑저에 존재하는 고비점 화합물 풍부분획 내 방향족 비닐계 단량체 간의 중합을 억제하고, 방향족 비닐계 단량체 비율의 급상승을 억제할 수 있으며, 이에 재비기 및 이송배관의 막힘현상을 억제할 수 있어 분리방법을 용이하게 수행할 수 있다.

[27]

### 도면의 간단한 설명

[28] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[29] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기용매를 포함하는 혼합용액으로부터 유기용매를 분리 회수하기 위한 분리 시스템을 개략적으로 도시한 것이다.

[30] 도 2는, 본 발명의 비교예 1에 따른 유기용매를 포함하는 혼합용액으로부터 유기용매를 분리 회수하기 위한 분리 시스템을 개략적으로 도시한 것이다.

[31] 도 3은, 본 발명의 비교예 2에 따른 유기용매를 포함하는 혼합용액으로부터 유기용매를 분리 회수하기 위한 분리 시스템을 개략적으로 도시한 것이다.

[32] 도 4는, 본 발명의 비교예 3에 따른 유기용매를 포함하는 혼합용액으로부터 유기용매를 분리 회수하기 위한 분리 시스템을 개략적으로 도시한 것이다.

[33]

### 발명의 실시를 위한 형태

[34] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[35] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[36] 본 발명에서 사용하는 용어 및 측정방법은 별도로 정의하지 않는 한 하기와 같이 정의될 수 있다.

[37] [용어]

[38] 본 발명에서 사용되는 용어 "분획(fraction)"은 물질을 구분 짓기 위한 것으로, 예컨대 제1 분획과 제2 분획은 각 분획을 구성하는 성분이 상이한 것이다.

[39] 본 발명에서 사용되는 용어 "풍부분획"은 여러 성분 또는 혼합물로 이루어진 분획 내 특정성분을 기타 다른 성분 대비 높은 비율로 포함하고 있는 분획을 나타내는 것으로, 예컨대 유기용매 풍부분획은 분획을 이루는 성분 중 유기용매를 다른 성분 대비 높은 비율로 포함하는 있는 분획을 나타내는 것이다.

[40] 본 발명에서 사용되는 용어 "유기용매"는 n-펜탄, n-헥산, 및 시클로헥산으로

이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다. 구체적으로는 유기용매는 n-헥산일 수 있다.

[41] 본 발명에서 사용되는 용어 "단계 1-1 및 단계 1-2"는 단계 1을 구성하는 공정 단계로서 단계 1-1과 단계 1-2는 서로 독립적으로 동시에 수행하는 것이거나, 서로 독립적으로 수행되되 순차적으로 수행하는 것일 수 있다.

[42] 본 발명에서 사용되는 용어 "bar"는 게이지 압력을 나타내는 것이고, 1 bar는 0.987 atm과 같을 수 있다.

[43] [측정방법]

[44] 본 발명에서 "유기용매 손실율(%)"은 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 합한 혼합용액 내 포함되어 있는 유기용매의 함량 대비 고비점 화합물 풍부분획 내에 포함되어 배출되는 유기용매의 함량의 비율을 나타낸 것으로 하기 수학적 식 1을 통하여 계산된 값일 수 있다.

[45] [수학적 식 1]

[46] 
$$\text{유기용매 손실율(\%)} = [\text{고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 함량 (kg)} / \text{혼합용액 내 유기용매의 함량 (kg)}] \times 100$$

[47]

[48] 본 발명은 유기용매를 포함하는 혼합용액, 예컨대 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로 발생된 폐 용액으로부터 유기용매를 용이하게 분리 회수할 수 있는 유기용매의 분리방법을 제공한다.

[49] 또한, 본 발명의 분리방법은 상기 스티렌-부타디엔 공중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로 발생된 폐 용액으로부터 유기용매를 분리 회수함과 동시에 희토류 금속 촉매화 부타디엔 중합체의 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 발생된 폐 용액으로부터 유기용매를 용이하게 분리 회수할 수 있다.

[50] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기용매의 분리방법은 제1 증류탑에 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 혼합용액을 투입하여, 탑정으로 유기용매를 회수하고, 탑저로 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획을 배출하는 과정(단계 1-1); 및 제2 증류탑에 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 혼합용액을 투입하여, 탑정으로 유기용매를 회수하고, 탑저로 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획을 배출하는 과정(단계 1-2); 이 서로 독립적으로 수행되는 단계(단계 1); 및 2) 상기 제1 분획과 제2 분획을 제3 증류탑에 투입하여, 탑정으로부터 유기용매 풍부분획을, 탑저로부터 고비점 화합물 A 및 고비점 화합물 B를 포함하는 고비점 화합물 풍부분획을 회수하는 단계(단계 2)를 포함하고, 상기 고비점 화합물 풍부분획은 미반응 방향족 비닐계 단량체를 30 중량% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 제1 혼합용액은 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 중합체가 제거된 폐 용액이고, 상기 제2 혼합용액은 희토류 금속 촉매화 부타디엔 중합체

제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 중합체가 제거된 폐 용액인 것을 특징으로 한다.

[51]

[52] 상기 단계 1은 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액으로부터 각각 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획과 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획을 분리하기 위한 단계로, 제1 혼합용액으로부터 제1 분획을 배출하는 단계 1-1과 제2 혼합용액으로부터 제2 분획을 배출하는 단계 1-2로 구성될 수 있고, 상기 단계 1-1과 단계 1-2는 서로 독립적으로 수행되는 것일 수 있다.

[53]

[54] 이하, 상기 단계 1-1과 단계 1-2를 나누어 구체적으로 설명한다.

[55] 단계 1-1

[56] 상기 단계 1-1은 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 혼합용액으로부터 유기용매를 회수하고, 미회수된 유기용매와 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획을 배출하는 과정으로, 제1 증류탑에 상기 제1 혼합용액을 투입하여 탑정으로 유기용매를 회수하고, 탑저로 미회수된 유기용매와 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획을 배출하여 수행하는 것일 수 있다.

[57]

[58] 본 발명에서, 상기 제1 혼합용액은 전술한 바와 같이 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 중합체가 제거된 폐 용액(잔여용액)인 것일 수 있으며, 유기용매 A를 95 중량% 이상으로 포함하는 것일 수 있다.

[59]

구체적으로, 상기 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체는 유기용매의 존재 하에 방향족 비닐계 단량체와 공액디엔계 단량체를 중합 개시제 및 극성첨가제와 같은 첨가제를 이용하여 중합하여 중합체 용액을 제조하고, 상기 중합체 용액을 스팀 스트리핑하여 형성된 고무 입자와 고무 입자를 제외한 유기용매를 포함하는 휘발성 물질을 분리하여 제조되는데, 이때 상기 스팀 스트리핑 이후에 얻어진 휘발성 물질이 제1 혼합용액일 수 있다. 또한, 상기 스팀 스트리핑 이후 얻어진 휘발성 물질은 증류탑 등을 통해 유기용매 대비 낮은 비점을 갖는 물질이 더 제거될 수 있고, 이 경우 상기 제1 혼합용액은 스팀 스트리핑 이후 얻어진 휘발성 물질 중 유기용매 대비 비점이 낮은 물질이 더 제거된 상태의 휘발성 물질인 것일 수 있다.

[60]

즉, 상기 제1 혼합용액은 유기용매, 공액디엔계 단량체, 공액디엔계 단량체의 이합체와 삼합체, 방향족 비닐계 단량체, 방향족 비닐계 단량체의 이합체와 삼합체를 포함하는 것일 수 있으며, 경우에 따라서는 극성 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.

[61]

한편, 상기 단계 1-1은 제1 증류탑을 이용한 증류를 통해서 수행하는 것일 수 있고, 따라서 제1 증류탑의 탑정으로는 상대적으로 저비점인 물질이, 탑저로는

고비점인 물질이 분리되어 회수 및 배출될 수 있다.

- [62] 즉, 상기 제1 증류탑의 탑정으로는 유기용매 및 공액디엔계 단량체가 회수될 수 있고, 이렇게 회수된 유기용매와 공액디엔계 단량체는 중합반응에 재사용될 수 있다.
- [63] 또한, 상기 제1 증류탑의 탑저로는 미회수된 유기용매와 고비점 화합물이 배출될 수 있고, 상기 고비점 화합물은 미반응 방향족 비닐계 단량체, 공액디엔계 단량체의 이합체와 삼합체, 방향족 비닐계 단량체의 이합체와 삼합체를 포함하는 것일 수 있고, 경우에 따라 극성 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [64] 이때, 상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌, 2-페닐-1,3-부타디엔 및 2-할로-1,3-부타디엔(할로는 할로젠 원자를 의미한다)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적으로는 1,3-부타디엔일 수 있다.
- [65] 또한, 상기 방향족 비닐계 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌, 1-비닐-5-헥실나프탈렌, 3-(2-피롤리디노에틸)스티렌(3-(2-pyrrolidino ethyl)styrene), 4-(2-피롤리디노에틸)스티렌(4-(2-pyrrolidino ethyl)styrene) 및 3-(2-피롤리디노-1-메틸에틸)- $\alpha$ -메틸스티렌(3-(2-pyrrolidino-1-methyl ethyl)styrene)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적으로는 스티렌일 수 있다.
- [66] 또한, 상기 중합 개시제는 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, 헥실리튬, n-데실리튬, t-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, n-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 시클로헥실리튬, 3,5-디-n-헵틸시클로헥실리튬, 4-시클로펜틸리튬, 나프틸나트륨, 나프틸칼륨, 리튬 알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨 아미드, 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이고, 구체적으로는 n-부틸리튬일 수 있다.
- [67] 또한, 상기 극성 첨가제는 테트라하이드로퓨란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아밀에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[68]

[69] 단계 1-2

- [70] 상기 단계 1-2는 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 혼합용액으로부터 유기용매를 회수하고, 미회수된 유기용매와 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획을 배출하는 과정으로, 제2 증류탑에 상기 제2 혼합용액을

투입하여 탭정으로 유기용매를 회수하고, 탭저로 미회수된 유기용매와 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획을 배출하여 수행하는 것일 수 있다.

[71]

[72] 본 발명에서, 상기 제2 혼합용액은 전술한 바와 같이 희토류 금속 촉매화 부타디엔 중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 중합체가 제거된 폐용액(잔여용액)인 것일 수 있으며, 유기용매를 95 중량%이상으로 포함하는 것일 수 있다.

[73] 구체적으로, 상기 희토류 금속 촉매화 부타디엔 중합체는 유기용매 중에서 희토류 금속 함유 촉매 조성물 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합하여 중합체 용액을 제조하고, 상기 중합체 용액을 스팀 스트리핑하여 형성된 고무 입자와 고무 입자를 제외한 유기용매를 포함하는 휘발성 물질을 분리하여 제조되는데, 이때 상기 스팀 스트리핑 이후 얻어진 휘발성 물질이 제2 혼합용액일 수 있다. 상기 제2 혼합용액은 유기용매, 공액디엔계 단량체 및 공액디엔계 단량체의 이합체와 삼합체를 포함하는 것일 수 있다.

[74]

[75] 한편, 상기 단계 1-2는 제2 증류탑을 이용한 증류를 통해서 수행하는 것일 수 있고, 따라서 제2 증류탑의 탭정으로는 상대적으로 저비점인 물질이, 탭저로는 고비점인 물질이 분리되어 회수 및 배출될 수 있다.

[76] 즉, 상기 제2 증류탑의 탭정으로는 유기용매 및 공액디엔계 단량체가 회수될 수 있고, 이렇게 회수된 유기용매와 공액디엔계 단량체는 중합반응에 재사용될 수 있다.

[77] 또한, 상기 제2 증류탑의 탭저로는 미회수된 유기용매와 고비점 화합물이 배출될 수 있고, 상기 고비점 화합물은 공액디엔계 단량체의 이합체와 삼합체를 포함하는 것일 수 있다.

[78] 이때, 상기 공액디엔계 단량체는 앞서 전술한 바와 같을 수 있다.

[79] 또한, 본 발명에서 상기 희토류 금속 함유 촉매 조성물은 희토류 금속 함유 화합물을 포함하고, 알킬화제, 할로젠화물 및 공액디엔계 단량체 중 적어도 하나를 더 포함하는 것일 수 있다.

[80] 구체적으로, 상기 희토류 금속 함유 화합물은 란탄, 네오디뮴, 세륨, 가돌리늄 또는 프라세오디뮴 등과 같은 원자번호 57 내지 71의 희토류 금속 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물일 수 있으며, 상기 희토류 금속 함유 화합물은 상기 희토류 금속 함유 카르복실산염(예컨대, 네오디뮴 초산염, 네오디뮴 아크릴산염, 네오디뮴 메타크릴산염, 네오디뮴 글루콘산염, 네오디뮴 구연산염, 네오디뮴 푸마르산염, 네오디뮴 유산염, 네오디뮴 말레산염, 네오디뮴 옥살산염, 네오디뮴 2-에틸헥사노에이트, 네오디뮴 네오 데카노에이트 등); 유기인산염(예를 들면, 네오디뮴 디부틸 인산염, 네오디뮴 디펜틸 인산염, 네오디뮴 디헥실 인산염, 네오디뮴 디헵틸 인산염, 네오디뮴 디옥틸 인산염, 네오디뮴 비스(1-메틸 헵틸) 인산염, 네오디뮴 비스(2-에틸헥실) 인산염, 또는 네오디뮴 디데실 인산염 등);

유기 포스폰산염(예를 들면, 네오디뮴 부틸 포스폰산염, 네오디뮴 펜틸 포스폰산염, 네오디뮴 헥실 포스폰산염, 네오디뮴 헵틸 포스폰산염, 네오디뮴 옥틸 포스폰산염, 네오디뮴(1-메틸 헵틸) 포스폰산염, 네오디뮴(2-에틸헥실) 포스폰산염, 네오디뮴 디실 포스폰산염, 네오디뮴 도데실 포스폰산염 또는 네오디뮴 옥타데실 포스폰산염 등); 유기 포스핀산염(예컨대, 네오디뮴 부틸포스핀산염, 네오디뮴 펜틸포스핀산염, 네오디뮴 헥실 포스핀산염, 네오디뮴 헵틸 포스핀산염, 네오디뮴 옥틸 포스핀산염, 네오디뮴(1-메틸 헵틸) 포스핀산염 또는 네오디뮴(2-에틸헥실) 포스핀산염 등); 카르밤산염(예컨대, 네오디뮴 디메틸 카르밤산염, 네오디뮴 디에틸 카르밤산염, 네오디뮴 디이소프로필 카르밤산염, 네오디뮴 디부틸 카르밤산염 또는 네오디뮴 디벤질 카르밤산염 등); 디티오 카르밤산염(예컨대, 네오디뮴 디메틸디티오카르바민산염, 네오디뮴 디에틸디티오카르바민산염, 네오디뮴 디이소프로필 디티오 카르밤산염 또는 네오디뮴 디부틸디티오카르바민산염 등); 크산토젠산염(예컨대, 네오디뮴 메틸 크산토젠산염, 네오디뮴 에틸 크산토젠산염, 네오디뮴 이소프로필 크산토젠산염, 네오디뮴 부틸 크산토젠산염, 또는 네오디뮴 벤질 크산토젠산염 등);  $\beta$ -디케토네이트(예컨대, 네오디뮴 아세틸아세토네이트, 네오디뮴 트리플루오로아세틸 아세토네이트, 네오디뮴 헥사플루오로아세틸 아세토네이트 또는 네오디뮴 벤조일 아세토네이트 등); 알콕시드 또는 알릴옥시드(예컨대, 네오디뮴 메톡사이드, 네오디뮴 에톡시드, 네오디뮴 이소프로폭사이드, 네오디뮴 페녹사이드 또는 네오디뮴 노닐 페녹사이드 등); 할로젠화물 또는 의사 할로젠화물(네오디뮴 불화물, 네오디뮴 염화물, 네오디뮴 브롬화물, 네오디뮴 요오드화물, 네오디뮴 시안화물, 네오디뮴 시안산염, 네오디뮴 티오시안산염, 또는 네오디뮴 아지드 등); 옥시할라이드(예컨대, 네오디뮴 옥시플루오라이드, 네오디뮴 옥시클로라이드, 또는 네오디뮴 옥시브로마이드 등); 또는 1 이상의 희토류 원소-탄소 결합을 포함하는 희토류 원소 함유 화합물(예컨대,  $Cp_3Ln$ ,  $Cp_2LnR$ ,  $Cp_2LnCl$ ,  $CpLnCl_2$ ,  $CpLn$ (시클로옥타테트라엔),  $(C_5Me_5)_2LnR$ ,  $LnR_3$ ,  $Ln$ (알릴) $_3$ , 또는  $Ln$ (알릴) $_2Cl$  등, 상기 식중  $Ln$ 은 희토류 금속 원소이고,  $R$ 은 하이드로카르빌기이다) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [81] 구체적으로, 상기 희토류 금속 함유 화합물은  $Nd(2\text{-에틸헥사노에이트})_3$ ,  $Nd(2,2\text{-디메틸 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2,2\text{-디에틸 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2,2\text{-디프로필 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2,2\text{-디부틸 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2,2\text{-디헥실 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2,2\text{-디 옥틸 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2\text{-에틸-2-프로필 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2\text{-에틸-2-부틸 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2\text{-에틸-2-헥실 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2\text{-프로필-2-부틸 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2\text{-프로필-2-헥실 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2\text{-프로필-2-이소프로필 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2\text{-부틸-2-헥실 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2\text{-헥실-2-옥틸 데카노에이트})_3$ ,  $Nd(2,2\text{-디에틸 옥타노에이트})_3$ ,

Nd(2,2-디프로필 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디부틸 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디헥실 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-에틸-2-프로필 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-에틸-2-헥실 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디에틸 노나노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디프로필 노나노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디부틸 노나노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디헥실 노나노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-에틸-2-프로필 노나노에이트)<sub>3</sub> 및 Nd(2-에틸-2-헥실 노나노에이트)<sub>3</sub>로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[82] 상기 알킬화제는 통상 부타디엔계 중합체의 제조시 알킬화제로서 사용되는 것이라면 특별한 제한하지 않고 사용할 수 있으며, 예컨대 유기 알루미늄 화합물, 유기 마그네슘 화합물, 또는 유기 리튬 화합물 등과 같이, 중합 용매에 가용성이며, 금속-탄소 결합을 함유하는 유기금속 화합물일 수 있다.

[83] 구체적으로는, 상기 유기 알루미늄 화합물로는 메틸알루미늄옥산(MAO), 변성 메틸알루미늄옥산(MMAO), 에틸알루미늄옥산, n-프로필알루미늄옥산, 이소프로필알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, n-펜틸알루미늄옥산, 네오펜틸알루미늄옥산, n-헥실알루미늄옥산, n-옥틸알루미늄옥산, 2-에틸헥실알루미늄옥산, 사이클로헥실알루미늄옥산, 1-메틸사이클로펜틸알루미늄옥산, 페닐알루미늄옥산 또는 2,6-디메틸페닐알루미늄옥산 등의 알루미늄옥산; 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트라이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트라이소부틸알루미늄, 트리-t-부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리스클로헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등의 알킬알루미늄; 디에틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 디이소프로필알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH), 디-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 디페닐알루미늄 하이드라이드, 디-p-톨릴알루미늄 하이드라이드, 디벤질알루미늄 하이드라이드, 페닐에틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐이소프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐이소부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴에틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-프로필알루미늄 하이드라이드, p-톨릴이소프로필알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-부틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴이소부틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 벤질에틸알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질이소프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 벤질이소부틸알루미늄 하이드라이드 또는 벤질-n-옥틸알루미늄 하이드라이드 등의 디히드로카르빌알루미늄 하이드라이드; 에틸알루미늄 디하이드라이드, n-프로필알루미늄 디하이드라이드, 이소프로필알루미늄 디하이드라이드, n-부틸알루미늄 디하이드라이드, 이소부틸알루미늄 디하이드라이드 또는 n-옥틸알루미늄 디하이드라이드 등과 같은 히드로카르빌알루미늄

- 다하이드라이드 등을 들 수 있다.
- [84] 상기 유기 마그네슘 화합물로는 디에틸마그네슘, 디-n-프로필마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디페닐마그네슘, 또는 디벤질마그네슘과 같은 알킬마그네슘 화합물 등을 들 수 있고, 또 상기 유기 리튬 화합물로는 n-부틸리튬 등과 같은 알킬 리튬 화합물 등을 들 수 있다.
- [85] 상기 할로젠화물은 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 할로젠 단체(單體), 할로젠간 화합물(interhalogen compound), 할로젠화 수소, 유기 할라이드, 비금속 할라이드, 금속 할라이드 또는 유기금속 할라이드 등을 들 수 있다.
- [86] 상기 할로젠 단체로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 들 수 있다.
- [87] 또한, 상기 할로젠간 화합물로는 요오드 모노클로라이드, 요오드 모노브로마이드, 요오드 트리클로라이드, 요오드 펜타플루오라이드, 요오드 모노플루오라이드 또는 요오드 트리플루오라이드 등을 들 수 있다.
- [88] 또한, 상기 할로젠화수소로는 불화수소, 염화수소, 브롬화수소 또는 요오드화수소를 들 수 있다.
- [89] 또한, 상기 유기 할라이드로는 t-부틸 클로라이드(t-BuCl), t-부틸 브로마이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 클로로-디-페닐메탄, 브로모-디-페닐메탄, 트리페닐메틸 클로라이드, 트리페닐메틸 브로마이드, 벤질리텐 클로라이드, 벤질리텐 브로마이드, 메틸트리클로로실란, 페닐 트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 트리메틸클로로실란(TMSCl), 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트, 메틸 브로모포르메이트, 요오도메탄, 디요오도메탄, 트리오오도메탄 ('요오도포름'으로도 불리움), 테트라요오도메탄, 1-요오도프로판, 2-요오도프로판, 1,3-디요오도프로판, t-부틸 요오다이드, 2,2-디메틸-1-요오도프로판 ('네오펜틸 요오다이드'로도 불리움), 알릴 요오다이드, 요오도벤젠, 벤질 요오다이드, 디페닐메틸 요오다이드, 트리페닐메틸 요오다이드, 벤질리텐 요오다이드 ('벤잘 요오다이드'로도 불리움), 트리메틸실릴 요오다이드, 트리에틸실릴 요오다이드, 트리페닐실릴 요오다이드, 디메틸디요오도실란, 디에틸디요오도실란, 디페닐디요오도실란, 메틸트리요오도실란, 에틸트리요오도실란, 페닐트리요오도실란, 벤조일 요오다이드, 프로피오닐 요오다이드 또는 메틸 요오도포르메이트 등을 들 수 있다.
- [90] 또한, 상기 비금속 할라이드로는 삼염화인, 삼브롬화인, 오염화인, 옥시염화인, 옥시브롬화인, 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼브롬화붕소, 사불화규소, 사염화규소(SiCl<sub>4</sub>), 사브롬화규소, 삼염화비소, 삼브롬화비소, 사염화셀레늄, 사브롬화셀레늄, 사염화텔루르, 사브롬화텔루르, 사요오드화규소, 삼요오드화비소, 사요오드화텔루르, 삼요오드화붕소, 삼요오드화인, 옥시요오드화인 또는 사요오드화셀레늄 등을 들 수 있다.

- [91] 또한, 상기 금속 할라이드로는 사염화주석, 사브롬화주석, 삼염화알루미늄, 삼브롬화알루미늄, 삼염화안티몬, 오염화안티몬, 삼브롬화안티몬, 삼불화알루미늄, 삼염화갈륨, 삼브롬화갈륨, 삼불화갈륨, 삼염화인듐, 삼브롬화인듐, 삼불화인듐, 사염화티타늄, 사브롬화티타늄, 이염화아연, 이브롬화아연, 이불화아연, 삼요오드화알루미늄, 삼요오드화갈륨, 삼요오드화인듐, 사요오드화티타늄, 이요오드화아연, 사요오드화게르마늄, 사요오드화주석, 이요오드화주석, 삼요오드화안티몬 또는 이요오드화마그네슘을 들 수 있다.
- [92] 또한, 상기 유기금속 할라이드로는 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디메틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디메틸알루미늄 플루오라이드, 디에틸알루미늄 플루오라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디브로마이드, 에틸알루미늄 디브로마이드, 메틸알루미늄 디플루오라이드, 에틸알루미늄 디플루오라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(EASC), 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, n-부틸마그네슘 클로라이드, n-부틸마그네슘 브로마이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 트리메틸주석 클로라이드, 트리메틸주석 브로마이드, 트리에틸주석클로라이드, 트리에틸주석 브로마이드, 디-t-부틸주석 디클로라이드, 디-t-부틸주석 디브로마이드, 디-n-부틸주석 디클로라이드, 디-n-부틸주석 디브로마이드, 트리-n-부틸주석 클로라이드, 트리-n-부틸주석 브로마이드, 메틸마그네슘 요오다이드, 디메틸알루미늄 요오다이드, 디에틸알루미늄 요오다이드, 디-n-부틸알루미늄 요오다이드, 디이소부틸알루미늄 요오다이드, 디-n-옥틸알루미늄 요오다이드, 메틸알루미늄 디요오다이드, 에틸알루미늄 디요오다이드, n-부틸알루미늄 디요오다이드, 이소부틸알루미늄 디요오다이드, 메틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 에틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 에틸마그네슘 요오다이드, n-부틸마그네슘 요오다이드, 이소부틸마그네슘 요오다이드, 페닐마그네슘 요오다이드, 벤질마그네슘 요오다이드, 트리메틸주석 요오다이드, 트리에틸주석 요오다이드, 트리-n-부틸주석 요오다이드, 디-n-부틸주석 디요오다이드 또는 디-t-부틸주석 디요오다이드 등을 들 수 있다.
- [93] 또한, 촉매 조성물에 포함되는 공액디엔계 단량체는 전술한 바와 같은 것일 수 있다.
- [94]
- [95] 상기 단계 2는 상기 제1 분획과 제2 분획으로부터 유기용매 풍부분획과 고비점 화합물 풍부분획을 분리하기 위한 단계로, 제3 증류탑에 상기 제1 분획과 제2

- 분획을 투입하여 탭정으로부터 유기용매 풍부분획을, 탭저로부터 고비점 화합물 풍부분획을 회수하여 수행하는 것일 수 있고, 상기 고비점 화합물 풍부분획은 고비점 화합물 A와 고비점 화합물 B를 포함하는 것일 수 있다.
- [96] 한편, 상기 제1 분획과 제2 분획은 제3 증류탑에 투입되기 전에 혼합되어 투입되는 것일 수 있다.
- [97] 상기 단계 2를 수행하는 동안 제3 증류탑의 탭저 온도는 100°C 미만, 압력은 0.4 bar 미만이 되도록 조절될 수 있으며, 구체적으로는 탭저의 온도는 70°C 이상 100°C 미만이고, 압력은 0.05 bar 이상 0.4 bar 미만이 되도록 조절된 조건일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제3 증류탑의 탭저 온도는 90°C 이상 100°C 미만이고, 압력은 0.15 bar 이상 0.4 bar 미만, 더 구체적으로는 95°C 이상 100°C 미만의 온도 및 0.15 bar 이상 0.35 bar 미만의 압력일 수 있다.
- [98] 또한, 상기 고비점 화합물 풍부분획은 미반응 방향족 비닐계 단량체를 30 중량% 이하로 포함하는 것일 수 있다. 여기에서, 상기 고비점 화합물 풍부분획 내 미반응 방향족 비닐계 단량체의 함량비 제3 증류탑의 탭저의 방향족 비닐계 단량체의 조성비를 나타내는 것으로 제3 증류탑의 탭저 온도 및 압력을 전술한 조건으로 조절함으로써 조절되는 것일 수 있다.
- [99] 구체적으로, 상기 제3 증류탑의 탭저 온도 및 압력에 따라 고비점 화합물 풍부분획과 분리되어 회수되는 유기용매 풍부분획 함량이 조절되고, 이에 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 비율이 영향을 받을 수 있으며, 결과적으로 고비점 화합물 풍부분획 내 미반응된 방향족 비닐계 단량체의 비율이 상이해질 수 있다. 예컨대, 회수되는 유기용매 풍부분획의 함량이 증가하면, 상대적으로 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 비율은 감소할 것이고, 이에 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 비율이 감소하는 만큼 고비점 화합물 풍부분획을 구성하는 다른 성분들의 비율이 증가할 것이며, 따라서 미반응 방향족 비닐계 단량체의 비율도 증가하게 된다.
- [100] 만약, 제3 증류탑 탭저의 온도가 100°C 이상이거나, 고비점 화합물 풍부분획 내 미반응 방향족 비닐계 단량체의 함량이 30 중량%를 초과하는 경우에는 미반응 방향족 비닐계 단량체 간의 중합이 이루어 질 수 있고, 이에 제3 증류탑 탭저에 연결되어 있는 재비기 및 이송배관이 막히는 문제가 발생할 수 있다.
- [101] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리방법은 제3 증류탑의 탭저 조건을 전술한 바와 같이 조절함으로써 고비점 화합물 풍부분획 내 미반응 방향족 비닐계 단량체 간에 중합이 일어나는 것을 억제할 수 있고, 더하여 고비점 화합물 풍부분획 내 미반응 방향족 비닐계 단량체의 비율을 특정비율 미만이 되도록 조절할 수 있어 상기 미반응 방향족 비닐계 단량체 비율 증가로 인해 발생하는 이들 간의 중합이 일어나는 것도 억제할 수 있으며, 이에 제3 증류탑 탭저에 연결되어 있는 재비기 및 이송배관의 막힘현상을 억제할 수 있고 결과적으로 상기 막힘현상에 의한 공정중단이 방지될 수 있어 경제적으로 우수할 수 있다.
- [102]

- [103] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리방법은 제1 분획을 제2 분획과 함께 같은 제3 증류탑에 투입하여 유기용매 풍부분획과 고비점 화합물 풍부분획을 분리함으로써 제3 증류탑 내 유기용매의 비율과는 별도로 미반응 방향족 비닐계 단량체의 비율을 낮출 수 있고, 이에 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 비율감소에 의한 미반응 방향족 비닐계 단량체의 비율 증가 추이가 완만할 수 있고, 따라서 고비점 화합물 풍부분획 내 미반응 방향족 비닐계 단량체의 비율 증가에 의한 문제에 자유로울 수 있어 더 많은 유기용매를 회수할 수 있고 고비점 화합물 풍부분획에 포함되어 배출되는 유기용매의 손실률을 줄일 수 있다.
- [104] 상기 유기용매 풍부분획은 유기용매를 90 중량% 이상, 구체적으로는 95 중량% 이상, 더욱 구체적으로는 100 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 분리방법에 의하여 혼합용액으로부터 분리 회수된 유기용매 풍부분획은 대부분 유기용매로 이루어진 것일 수 있다. 이렇게 회수된 유기용매는 중합반응에 재사용될 수 있다.
- [105] 또한, 상기 고비점 화합물 풍부분획은 고비점 화합물 A와 고비점 화합물 B를 주성분으로 포함하되, 유기용매 중 일부를 포함하고 있는 것일 수 있다.
- [106] 종래 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 배출된 폐 용액을 분리하여 배출되는 고비점 화합물 풍부분획은 재비기와 이송배관의 막힘 현상을 방지하기 위하여 유기용매를 60 중량% 이상 높은 비율로 포함하도록 공정이 설계되어 유기용매 손실률이 높았다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리방법은 희토류 금속 촉매화 부타디엔 중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 배출된 폐 용액인 제2 혼합용액을 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 배출된 폐 용액인 제1 혼합용액과 혼합하여 분리함으로써 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매 비율이 감소되더라도 방향족 비닐계 단량체 비율이 30 중량% 미만으로 유지될 수 있고, 이에 재비기 및 이송배관 막힘현상 문제에 보다 자유로울 수 있다.
- [107] 이에, 본 발명의 일 실시예의 분리방법으로부터 얻어진 상기 고비점 화합물 풍부분획은 유기용매를 40 중량% 이하로 포함하는 것일 수 있고, 상기 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매는 고비점 화합물 풍부분획 내 고비점 화합물 1 중량부 대비 1.0 중량부 미만의 비율, 구체적으로는 고비점 화합물 풍부분획 내 고비점 화합물 1.0 중량부 대비 0.7 중량부 미만의 비율, 더 구체적으로는 0.67 중량부 이하의 비율로 포함되어 있는 것일 수 있다.
- [108] 결과적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리방법은 제3 증류탑 탑저에 연결되어 있는 재비기 및 이송배관의 막힘현상 없이, 배출되는 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 비율이 현저히 감소될 수 있다.
- [109] 구체적으로, 상기 분리방법은 유기용매 손실율이 0.05% 미만인 것일 수 있다.
- [110] 여기에서, 상기 유기용매 손실율은 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 합한

혼합용액 내 포함되어 있는 유기용매의 함량 대비 고비점 화합물 풍부분획 내에 포함되어 배출되는 유기용매의 함량의 비율을 나타낸 것으로 하기 수학적 식 1을 통하여 계산된 값일 수 있다.

[111] [수학적 식 1]

[112] 유기용매 손실율(%)=[고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 함량 (kg)/혼합용액 내 유기용매의 함량 (kg)] X 100

[113]

[114] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 분리방법을 통하여 분리회수된 유기용매는 회수율이 99.95% 이상인 것일 수 있다.

[115] 여기에서, 상기 유기용매의 회수율은 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 합한 혼합용액 내 포함되어 있는 유기용매의 함량 대비 회수된 총 유기용매의 함량의 비율을 나타낸 것으로 하기의 수학적 식 2를 통하여 계산된 값일 수 있다.

[116] [수학적 식 2]

[117] 유기용매 회수율(%)=[{ 회수된 총 유기용매의 함량(kg)}/{ 혼합용액 내 유기용매의 함량(kg)}]X100

[118]

[119] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기용매의 분리방법은 후술하는 분리 시스템을 이용하여 수행하는 것일 수 있다.

[120] 본 발명은 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액으로부터 최종적으로 유기용매 풍부분획과 고비점 화합물 풍부분획을 분리하여 회수 및 배출할 수 있는 유기용매 분리 시스템을 제공한다.

[121] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 분리 시스템은 일 측면에 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 혼합용액을 공급하는 제1 공급라인이 구비되고, 탭정에 유기용매를 회수하는 제1 유기용매 회수라인이 구비되며, 탭저에 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획을 배출하는 제1 배출라인이 구비된 제1 증류탑; 일 측면에 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 혼합용액을 공급하는 제2 공급라인이 구비되고, 탭정에 유기용매를 회수하는 제2 유기용매 회수라인이 구비되며, 탭저에 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획을 배출하는 제2 배출라인이 구비된 제2 증류탑; 및 일 측면에 제1 배출라인 및 제2 배출라인과 연결되어 제1 분획과 제2 분획을 공급하는 제3 공급라인이 구비되고, 탭정에는 유기용매 풍부분획을 회수하는 탭정 회수라인이, 탭저에는 고비점 화합물 A 및 고비점 화합물 B를 포함하는 고비점 화합물 풍부분획을 회수하는 탭저 회수라인이 구비된 제3 증류탑을 포함하는 것을 특징으로하며, 이때 상기 제3 증류탑의 탭저 온도는 100°C 미만이고, 압력은 0.4 bar 미만인 것일 수 있다.

[122]

[123] 이하, 도 1을 참고하여 상기 분리 시스템을 구체적으로 설명한다.

[124] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액으로부터

최종적으로 유기용매 풍부분획과 고비점 화합물 풍부분획을 분리하여 회수 및 배출할 수 있는 유기용매 분리 시스템을 개략적으로 도시한 것이다.

[125] 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 분리 시스템(100)은 제 1 증류탑(10), 제2 증류탑(20) 및 제3 증류탑(30)을 포함하고, 상기 각 증류탑은 탑저에 재비기를, 탑정에 응축기를 구비하고 있는 것일 수 있다.

[126] 상기 제1 증류탑(10)은 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 혼합용액으로부터 유기용매를 회수하고, 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획을 배출하는 과정을 수행하는 것으로, 일 측면에 제1 혼합용액을 공급하는 제1 공급라인(11)이 구비되고, 탑정에는 유기용매를 회수하는 제1 유기용매 회수라인(12)이 구비되어 있으며, 탑저에는 제1 분획을 배출하는 제1 배출라인(13)이 구비되어 있는 것일 수 있다.

[127] 상기 제2 증류탑(20)은 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 혼합용액으로부터 유기용매를 회수하고, 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획을 배출하는 과정을 수행하는 것으로, 일 측면에 제2 혼합용액을 공급하는 제2 공급라인(21)이 구비되고, 탑정에 유기용매를 회수하는 제2 유기용매 회수라인(22)이 구비되어 있으며, 탑저에는 제2 분획을 배출하는 제2 배출라인(23)이 구비되어 있는 것일 수 있다.

[128] 또한, 제3 증류탑(30)은 제1 분획 및 제2 분획으로부터 유기용매 풍부분획과 고비점 화합물 A 및 고비점 화합물 B를 포함하는 고비점 화합물 풍부분획을 분리하여 회수하는 것으로, 일 측면에 제1 분획과 제2 분획을 공급하는 제3 공급라인(31)이 구비되고, 탑정에는 유기용매 풍부분획을 회수하는 탑정 회수라인(32)이 구비되어 있으며, 탑저에는 고비점 화합물 풍부분획을 회수하는 탑저 회수라인(33)이 구비되어 있는 것일 수 있으며, 상기 제3 공급라인(31)은 제1 배출라인(13) 및 제2 배출라인(23)과 연결되어 있는 것일 수 있다. 즉, 상기 제1 증류탑(10)은 제1 배출라인(13)에 의하여, 제2 증류탑(20)은 제2 배출라인(23)에 의하여 제3 증류탑(30)과 연결되어 있는 것일 수 있고, 상기 제1 배출라인(13)과 제2 배출라인(23)은 각각 별도의 라인으로 제3 공급라인(31)과 연결되어 있는 것일 수 있고, 또는 상기 제2 배출라인(23)은 제1 배출라인(13)으로 연결되어 제3 공급라인(31)과 연결되어 있는 것일 수 있다.

[129]

[130] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[131] 하기 실시예 및 비교예는 상용 공정모사 프로그램 ASPEN PLUS를 이용하여 본 발명에 따른 분리방법을 시뮬레이션 하였다. 시뮬레이션에 필요한 상수는 상기 프로그램 상에 내장되어 있는 값, 문헌상에 기재된 값 등을 사용하였다.

[132] 이때, 제1 혼합용액은 1,3-부타디엔, 스티렌, n-헥산, 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), 에틸벤젠, 1,3-부타디엔 또는 스티렌의

이합체 및 삼합체, 4-t-부틸카테콜(TBC)을 포함하는 것으로 설정하고, 제2 혼합용액은 1,3-부타디엔, n-헥산, 부톨(butol), 1,3-부타디엔의 이합체 및 삼합체, 4-t-부틸카테콜을 포함하는 것으로 설정하였다. 이때, 제1 혼합용액 내 구성들은 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체의 제조공정의 스팀 스트리핑 공정 이후에 얻어지는 폐 용액의 구성에 해당하는 것이고, 제2 혼합용액 내 구성들은 희토류 금속 촉매화 부타디엔 중합체의 제조공정의 스팀 스트리핑 공정 이후에 얻어지는 폐 용액의 구성에 해당하는 것이다.

[133] 실시예 1

[134] 도 1에 나타낸 바와 같은 분리 시스템(100)을 이용하여 상기의 제1 혼합용액 및 제1 혼합용액을 포함하는 혼합용액으로부터 유기용매의 분리공정을 수행하였다.

[135] 구체적으로, 제1 혼합용액은 제1 공급라인(11)을 통하여 제1 증류탑(10)으로 공급되어 탑정의 제1 유기용매 회수라인(12)에 의하여 n-헥산이 회수되고, 탑저의 제1 배출라인(13)에 의하여 미회수된 n-헥산과 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획이 배출된다. 이때, 제1 유기용매 회수라인(12)을 통하여 n-헥산과 함께 1,3-부타디엔이 회수되고, 상기 고비점 화합물 A는 스티렌, 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), 에틸벤젠, 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체 및 삼합체, 4-t-부틸카테콜(TBC)을 포함하는 것이다.

[136] 또한, 이와 별개로 제2 혼합용액은 제2 공급라인(21)을 통하여 제2 증류탑(20)으로 공급되어 탑정의 제2 유기용매 회수라인(22)에 의하여 n-헥산이 회수되고, 탑저의 제2 배출라인(23)에 의하여 미회수된 n-헥산과 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획이 배출된다. 이때, 제2 유기용매 회수라인(22)을 통하여 n-헥산과 함께 1,3-부타디엔이 회수되고, 상기 고비점 화합물 B는 부톨(butol), 1,3-부타디엔의 이합체 및 삼합체, 4-t-부틸카테콜(TBC)을 포함하는 것이다.

[137] 이후, 상기 제1 분획과 제2 분획은 제3 공급라인(31)을 통하여 제3 증류탑(30)으로 공급되어 탑정 회수라인(32)에 의하여 n-헥산이 회수되고, 탑저 회수라인(33)에 의하여 고비점 화합물 A와 고비점 화합물 B를 포함하는 고비점 화합물 풍부분획이 회수된다.

[138] 이때, 상기 제1 혼합용액은 4 bar, 55°C의 상태로 총 73000 kg/hr(1,3-부타디엔 21.8 kg/h, 스티렌 51.0 kg/hr, n-헥산 72896.2 hg/hr, 에틸벤젠 9.1 kg/hr, 테트라메틸에틸렌디아민 3.6 kg/hr, 상기 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체 10.9 kg/hr, 삼합체 5.5 kg/hr 및 4-t-부틸카테콜 1.8 kg/hr)로 제1 증류탑(10)에 공급되도록 설정하고, 제2 혼합용액은 4 bar, 55°C의 상태로 총 65000 kg/hr(1,3-부타디엔 19.5 kg/h, n-헥산 64948.0 hg/hr, 부톨 16.3 kg/hr, 1,3-부타디엔의 이합체 7.8 kg/hr, 삼합체 5.2 kg/hr 및 4-t-부틸카테콜 3.3 kg/hr)로 제2 증류탑(20)에 공급되도록 설정하였으며, 제1 증류탑(10), 제2 증류탑(20) 및 제3 증류탑(30)은 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 온도 및 압력으로 공정조건을 설정하였다. 최종적으로 유기용매의 회수율은 99.95%이었다.

[139] [표1]

구분	제1 증류탑		제2 증류탑		제3 증류탑	
	탑정	탑저	탑정	탑저	탑정	탑저
온도(°C)	85	95	85	102	72	98
압력(bar)	0.6	0.8	0.6	0.8	0.15	0.3
배출량(회수량, kg/hr)	72637.9	362.1	64926.6	73.4	265.9	169.6
n-헥산 함량(kg/hr)	72606.5	289.7	64903.9	44.1	265.9	67.9
고비점 화합물 함량(kg/hr)	9.5	72.4	3.2	29.4	0	101.8
스티렌 함유율(중량%)	0.0098	12.9	0	0	0	27.6
유기용매의 함량비(중량비)	0.67					

[140] 상기 표 1에서 고비점 화합물은 스티렌, 에틸벤젠, 테트라메틸에틸렌디아민, 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체, 삼합체, 4-t-부틸카테콜, 부톨을 포함하는 것이고, 유기용매의 함량비는 최종적으로 배출된 고비점 화합물 풍부분획 내 고비점 화합물에 대한 유기용매의 함량비율을 나타낸 것이며, 총 n-헥산 손실율(%)은 전술한 수학적 식 1에 의하여 계산된 값으로, 구체적으로는 하기와 같다.

[141] 총 n-헥산 손실율(%)=[(67.9)/(72896.2+64948)]X100

[142]

[143] 실시예 2

[144] 실시예 1에 있어서, 제3 증류탑에서 온도 및 압력을 하기 표 2에서와 같이 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[145] [표2]

구분	제1 증류탑		제2 증류탑		제3 증류탑	
	탑정	탑저	탑정	탑저	탑정	탑저
온도(°C)	85	95	85	102	70.9	99.8
압력(bar)	0.6	0.8	0.6	0.8	0.1	0.2
배출량(회수량, kg/hr)	72637.9	362.1	64926.6	73.4	276	159.5
n-헥산 함량(kg/hr)	72606.5	289.7	64903.9	44.1	276	57.8
고비점 화합물 함량(kg/hr)	9.5	72.4	3.2	29.4	0	101.8
스티렌 함유율(중량%)	0.0098	12.9	0	0	0	29.3
유기용매의 함량비(중량비)	0.57					
총 n-헥산 손실율(%)	0.042					

[146] 상기 표 2에서 고비점 화합물은 스티렌, 에틸벤젠, 테트라메틸에틸렌디아민, 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체, 삼합체, 4-t-부틸카테콜, 부톨을 포함하는 것이고, 유기용매의 함량비는 최종적으로 배출된 고비점 화합물 풍부분획 내 고비점 화합물에 대한 유기용매의 함량비율을 나타낸 것이며, 총 n-헥산 손실율(%)은 전술한 수학적 식 1에 의하여 계산된 값으로, 구체적으로는 하기와 같다.

[147] 총 n-헥산 손실율(%)=[(57.8)/(72896.2+64948)]X100

[148]

[149] **실시예 3**

[150] 실시예 1에 있어서, 제3 증류탑에서 온도 및 압력을 하기 표 3에서와 같이 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[151] [표3]

구분	제1 증류탑		제2 증류탑		제3 증류탑	
	탑정	탑저	탑정	탑저	탑정	탑저
온도(°C)	85	95	85	102	74.9	99.2
압력(bar)	0.6	0.8	0.6	0.8	0.05	0.15
배출량(회수량, kg/hr)	72637.9	362.1	64926.6	73.4	273.9	161.6
n-헥산 함량(kg/hr)	72606.5	289.7	64903.9	44.1	273.9	59.8
고비점 화합물 함량(kg/hr)	9.5	72.4	3.2	29.4	0	101.8
스티렌 함유율(중량%)	0.0098	12.9	0	0	0	28.9
유기용매의 함량비(중량비)	0.59					
총 n-헥산 손실율(%)	0.043					

[152] 상기 표 3에서 고비점 화합물은 스티렌, 에틸벤젠, 테트라메틸에틸렌디아민, 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체, 삼합체, 4-t-부틸카테콜, 부톨을 포함하는 것이고, 유기용매의 함량비는 최종적으로 배출된 고비점 화합물 풍부분획 내 고비점 화합물에 대한 유기용매의 함량비율을 나타낸 것이며, 총 n-헥산 손실율(%)은 전술한 수학적 식 1에 의하여 계산된 값으로, 구체적으로는 하기와 같다.

[153] 총 n-헥산 손실율(%)=[59.8/(72896.2+64948)]X100

[154]

[155] **비교예 1**

[156] 도 2에 나타난 바와 같은 분리 시스템(200)을 이용하여 상기의 제1 혼합용액으로부터 유기용매의 분리공정을 수행하였다.

[157] 구체적으로, 제1 혼합용액은 제1 공급라인(111)을 통하여 제1 증류탑(110)으로 공급되어 탑정 회수라인(112)에 의하여 n-헥산이 회수되고, 탑저 회수라인(113)에 의하여 미회수된 n-헥산과 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획이 배출된다. 이때, 탑정 회수라인(112)을 통하여 n-헥산과 함께 1,3-부타디엔이 회수되고, 상기 고비점 화합물 A는 스티렌, 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), 에틸벤젠, 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체 및 삼합체, 4-t-부틸카테콜(TBC)을 포함하는 것이다.

[158] 이때, 상기 제1 혼합용액은 4 bar, 55°C의 상태로 총 73000 kg/hr(1,3-부타디엔 21.8 kg/h, 스티렌 51.0 kg/hr, n-헥산 72896.2 hg/hr, 에틸벤젠 9.1 kg/hr, 테트라메틸에틸렌디아민 3.6 kg/hr, 상기 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체 10.9

kg/hr, 삼합체 5.5 kg/hr 및 4-t-부틸카테콜 1.8 kg/hr)로 제1 증류탑(110)에 공급되도록 설정하였으며, 제1 증류탑(10)은 하기 표 4에 나타난 바와 같은 온도 및 압력으로 공정조건을 설정하였다.

[159] [표4]

구분	제1 증류탑	
	탑정	탑저
온도(°C)	85	95
압력(bar)	0.6	0.8
배출량(회수량, kg/hr)	72637.9	362.1
n-헥산 함량(kg/hr)	72606.5	289.7
고비점 화합물 함량(kg/hr)	9.5	72.4
스티렌 함유율(중량%)	0.0098	12.9
유기용매의 함량비(중량비)	4.00	
총 n-헥산 손실율(%)	0.397	

[160] 상기 표 4에서 고비점 화합물은 스티렌, 에틸벤젠, 테트라메틸에틸렌디아민, 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체, 삼합체, 4-t-부틸카테콜을 포함하는 것이고, 유기용매의 함량비는 최종적으로 배출된 고비점 화합물 풍부분획 내 고비점 화합물에 대한 유기용매의 함량비율을 나타낸 것이며, 총 n-헥산 손실율 (%)은 전술한 수학적 식 1에 의하여 계산된 값으로, 구체적으로는 하기와 같다.

[161] 총 n-헥산 손실율 (%)=[(289.7)/(72896.2)]X100

[162]

[163] **비교예 2**

[164] 도 3에 나타난 바와 같은 분리 시스템(300)을 이용하여 상기의 제2 혼합용액으로부터 유기용매의 분리공정을 수행하였다.

[165] 구체적으로, 제2 혼합용액은 제2 공급라인(211)을 통하여 제2 증류탑(210)으로 공급되어 탑정 회수라인(212)에 의하여 n-헥산이 회수되고, 탑저 회수라인(213)에 의하여 미회수된 n-헥산과 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획이 배출된다. 이때, 탑정 회수라인(212)을 통하여 n-헥산과 함께 1,3-부타디엔이 회수되고, 상기 고비점 화합물 B는 부톨(butol), 1,3-부타디엔의 이합체 및 삼합체, 4-t-부틸카테콜(TBC)을 포함하는 것이다.

[166] 이때, 상기 제2 혼합용액은 4 bar, 55°C의 상태로 총 65000 kg/hr(1,3-부타디엔 19.5 kg/h, n-헥산 64948.0 hg/hr, 부톨 16.3 kg/hr, 1,3-부타디엔의 이합체 7.8 kg/hr, 삼합체 5.2 kg/hr 및 4-t-부틸카테콜 3.3 kg/hr)로 제2 증류탑(210)에 공급되도록 설정하였으며, 제2 증류탑(210)은 하기 표 5에 나타난 바와 같은 온도 및 압력으로 공정조건을 설정하였다.

[167] [표5]

구분	제2 증류탑	
	탑정	탑저
온도(°C)	85	102
압력(bar)	0.6	0.8
배출량(회수량, kg/hr)	64926.6	73.4
n-헥산 함량(kg/hr)	64903.9	44.1
고비점 화합물 함량(kg/hr)	3.2	29.4
스티렌 함유율(중량%)	0	0
유기용매 함량비(중량비)	1.5	
총 n-헥산 손실율(%)	0.068	

[168] 상기 표 5에서 고비점 화합물은 1,3-부타디엔의 이합체, 삼합체, 4-t-부틸카테콜 및 부틀을 포함하는 것이고, 유기용매의 함량비는 최종적으로 배출된 고비점 화합물 풍부분획 내 고비점 화합물에 대한 유기용매의 함량비율을 나타낸 것이며, 총 n-헥산 손실율(%)은 전술한 수학적 식 1에 의하여 계산된 값으로, 구체적으로는 하기와 같다.

[169] 총 n-헥산 손실율(%)=[(44.1)/(64948)]X100

[170]

[171] **비교예 3**

[172] 도 4에 나타난 바와 같은 분리 시스템(400)을 이용하여 상기의 제1 혼합용액으로부터 유기용매의 분리공정을 수행하였다.

[173] 구체적으로, 제1 혼합용액은 제1-1 공급라인(311)을 통하여 제1-1 증류탑(310)으로 공급되어 탑정의 제1-1 유기용매 회수라인(312)에 의하여 n-헥산이 회수되고, 탑저의 제1-1 배출라인(313)에 의하여 미회수된 n-헥산과 고비점 화합물 A-1을 포함하는 제1-1 분획이 배출된다. 이때, 제 1-1 유기용매 회수라인(312)을 통하여 n-헥산과 함께 1,3-부타디엔이 회수되고, 상기 고비점 화합물 A-1은 스티렌, 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), 에틸벤젠, 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체 및 삼합체, 4-t-부틸카테콜(TBC)을 포함하는 것이다.

[174] 이후, 상기 제1-1 분획은 제1-2 공급라인(321)을 통하여 제1-2 증류탑(320)으로 공급되어 탑정 회수라인(322)에 의하여 n-헥산이 회수되고, 탑저 회수라인(323)에 의하여 고비점 화합물 풍부분획이 회수된다.

[175] 이때, 상기 제1 혼합용액은 4 bar, 55°C의 상태로 총 73000 kg/hr(1,3-부타디엔 21.8 kg/h, 스티렌 51.0 kg/hr, n-헥산 72896.2 hg/hr, 에틸벤젠 9.1 kg/hr, 테트라메틸에틸렌디아민 3.6 kg/hr, 상기 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체 10.9

kg/hr, 삼합체 5.5 kg/hr 및 4-t-부틸카테콜 1.8 kg/hr)로 제1 증류탑(10)에 공급되도록 설정하고, 제1-1 증류탑(310) 및 제1-2 증류탑(320)은 하기 표 6에 나타낸 바와 같은 온도 및 압력으로 공정조건을 설정하였다.

[176] [표6]

구분	제1-1 증류탑		제1-2 증류탑	
	탑정	탑저	탑정	탑저
온도(°C)	85	95	72	98
압력(bar)	0.6	0.8	0.15	0.3
배출량(회수량, kg/hr)	72637.9	362.1	188.8	173.3
n-헥산 함량(kg/hr)	72606.5	289.7	188.8	100.9
고비점 화합물 함량(kg/hr)	9.5	72.4	0	72.4
스티렌 함유율(중량%)	0.0098	12.9	0	27.6
유기용매 함량비(중량비)	1.39			
총 n-헥산 손실율(%)	0.138			

[177] 상기 표 6에서 고비점 화합물은 스티렌, 에틸벤젠, 테트라메틸에틸렌디아민, 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체, 삼합체, 4-t-부틸카테콜을 포함하는 것이고, 유기용매의 함량비는 최종적으로 배출된 고비점 화합물 풍부분획 내 고비점 화합물에 대한 유기용매의 함량비율을 나타낸 것이며, 총 n-헥산 손실율 (%)은 전술한 수학적 식 1에 의하여 계산된 값으로, 구체적으로는 하기와 같다.

[178] 총 n-헥산 손실율 (%)=[(100.9)/(72896.2)]X100

[179]

[180] **비교예 4**

[181] 비교예 3에 있어서, 제1-2 증류탑의 탑정 및 탑저 온도를 하기 표 7에 나타낸 바와 같이 설정한 것을 제외하고는 비교예 3과 동일하게 실시하였다. 그러나, 5일 반복 운전 후 제1-2 증류탑 탑저에 연결된 재비기 및 이송배관이 막혀 운전을 정지하였으며, 5일간 막힌 재비기 및 이송배관을 세척하였다.

[182] [표7]

구분	제1-1 증류탑		제1-2 증류탑	
	탑정	탑저	탑정	탑저
온도(°C)	85	95	85	110
압력(bar)	0.6	0.8	0.6	0.9
배출량(회수량, kg/hr)	72637.9	362.1	241.4	120.7
n-헥산 함량(kg/hr)	72606.5	289.7	241.4	48.3
고비점 화합물 함량(kg/hr)	9.5	72.4	0	72.4
스티렌 함유율(중량%)	0.0098	12.9	0	38.8
유기용매 함량비(중량비)	0.67			
총 n-헥산 손실율(%)	0.066			

[183] 상기 표 7에서 고비점 화합물은 스티렌, 에틸벤젠, 테트라메틸에틸렌디아민, 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 이합체, 삼합체, 4-t-부틸카테콜을 포함하는 것이고, 유기용매의 함량비는 최종적으로 배출된 고비점 화합물 풍부분획 내 고비점 화합물에 대한 유기용매의 함량비율을 나타낸 것이며, 총 n-헥산 손실율(%)은 전술한 수학적 식 1에 의하여 계산된 값으로, 구체적으로는 하기와 같다.

[184] 총 n-헥산 손실율(%)=[(48.3)/(72896.2)]X100

[185]

[186] 상기 표 1 내지 표 7을 통하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 3의 분리방법이 비교예 1 내지 4의 분리방법에 비하여 재비기와 이송배관의 막힘현상 없이 유기용매 손실률이 현저하게 감소한 것을 확인하였다.

[187] 구체적으로, 실시예 1 내지 실시예 3은 유기용매 손실율이 비교예 1 내지 4 대비 11% 내지 72% 수준으로 현저히 감소됨을 확인하였다.

[188] 또한, 실시예 1 내지 실시예 3은 최종 배출된 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 함량이 고비점 화합물 1 중량부 대비 1.0 중량부로, 비교예 1 내지 비교예 3 대비 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 비율이 현저히 감소됨에도 불구하고 스티렌 비율은 30 중량% 미만으로 유지되었으며, 이에 재비기와 이송배관의 막힘 현상 없이 크게 감소된 유기용매 손실율로 유기용매를 용이하게 분리하였다.

[189] 한편, 증류탑의 탑저로 배출되는 방향족 비닐계 단량체를 포함하는 고비점 화합물 풍부분획에 있어서, 방향족 비닐계 단량체의 총 함량이 30 중량% 이상인 경우 상기 단량체 간의 중합이 일어날 수 있고, 상기 고비점 화합물 풍부분획 내 방향족 비닐계 단량체의 총 함량이 30 중량% 미만이라도 증류탑의 탑저의

온도가 100°C 이상인 경우 상기 단량체 간의 반응에 의하여 중합이 일어날 수 있으며, 이에 의하여 증류탑의 탑저에 연결되어 있는 재비기 및 이송배관의 막힘 현상이 발생할 수 있고, 결과적으로 공정중단이 발생하여 산업에 적용 시 광대한 손실이 발생할 수 있다.

[190] 따라서, 산업에 용이하게 적용하기 위해서는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리방법과 같이 재비기 및 이송배관의 막힘 현상이 없이 유기용매의 손실률은 최소화할 수 있어야 한다.

[191] 구체적으로, 비교예 4의 경우 제1-2 증류탑의 온도를 높여 탑정으로 분리되는 유기용매 양을 증가시켜 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매의 함량을 고비점 화합물 1 중량부 대비 0.67 중량부로 감소시켰으나, 고비점 화합물 풍부분획 내 스티렌의 비율이 30 중량%를 초과하였으며 이에 제1-2 증류탑의 탑저에 연결된 재비기와 이송배관의 막힘 현상이 발생하였다. 뿐만 아니라, 비교예 4의 경우 제1-2 증류탑의 운전 조건을 실시예 1 대비 고온도로 어려운 조건으로 조절하였음에도 불구하고 유기용매 손실율은 실시예 1 대비 135% 수준으로 현저하게 증가하였다.

[192]

[193] [부호의 설명]

[194] 100, 200, 300, 400: 분리 시스템

[195] 10, 110: 제1 증류탑 20, 210: 제2 증류탑

[196] 30: 제3 증류탑 310: 제1-1 증류탑

[197] 320: 제1-2 증류탑 11, 111: 제1 공급라인

[198] 12: 제1 유기용매 회수라인 13: 제1 배출라인

[199] 21, 211: 제2 공급라인 22: 제2 유기용매 회수라인

[200] 23: 제2 배출라인 31: 제3 공급라인

[201] 32, 112, 212, 322: 탑정 회수라인

[202] 33, 113, 213, 323: 탑저 회수라인

[203] 311: 제1-1 공급라인 312: 제1-1 유기용매 회수라인

[204] 313: 제1-1 배출라인 321: 제1-2 공급라인

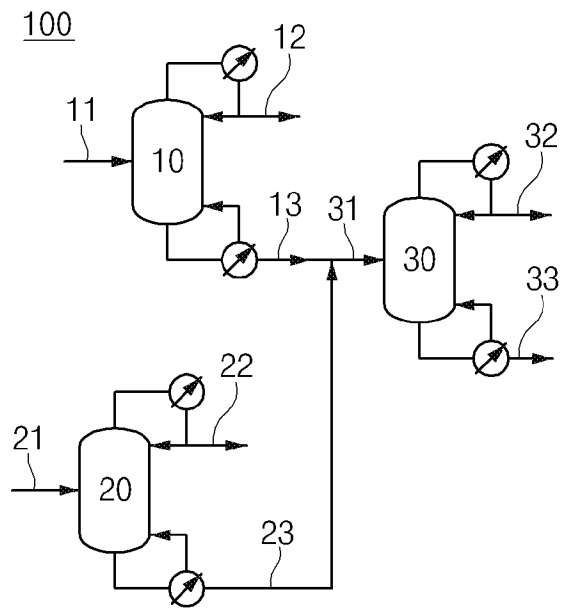
[205]

## 청구범위

- [청구항 1] 1-1) 제1 증류탑에 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 혼합용액을 투입하여, 탑정으로 유기용매를 회수하고, 탑저로 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획을 배출하는 과정; 및 1-2) 제2 증류탑에 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 혼합용액을 투입하여, 탑정으로 유기용매를 회수하고, 탑저로 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획을 배출하는 과정;이 서로 독립적으로 수행되는 단계; 및 2) 상기 제1 분획과 제2 분획을 제3 증류탑에 투입하여, 탑정으로부터 유기용매 풍부분획을, 탑저로부터 고비점 화합물 A 및 고비점 화합물 B를 포함하는 고비점 화합물 풍부분획을 회수하는 단계를 포함하고, 상기 제1 혼합용액은 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 중합체가 제거된 폐 용액이고, 상기 제2 혼합용액은 희토류 금속 촉매화 부타디엔 중합체 제조공정의 스팀 스트리핑 공정으로부터 중합체가 제거된 폐 용액인 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 혼합용액은 유기용매를 95 중량% 이상으로 포함하는 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 제2 혼합용액은 유기용매를 95 중량% 이상으로 포함하는 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 고비점 화합물 풍부분획은 미반응 방향족 비닐계 단량체를 30 중량% 미만으로 포함하는 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 단계 2)는 제3 증류탑의 탑저의 온도가 100°C 미만이고 압력은 0.4 bar 미만이 되도록 조절된 조건에서 수행하는 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 단계 2)는 제3 증류탑의 탑저의 온도가 70°C 이상 100°C 미만이고, 압력이 0.05 bar 이상 0.4 bar 미만이 되도록 조절된 조건에서 수행하는 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 고비점 화합물 A는 미반응 방향족 비닐계 단량체, 공액디엔계 단량체의 이합체, 공액디엔계 단량체의 삼합체, 방향족 비닐계 단량체의 이합체, 방향족 비닐계 단량체의 삼합체 및 극성 첨가제를 포함하는 것인 유기용매의 분리방법.

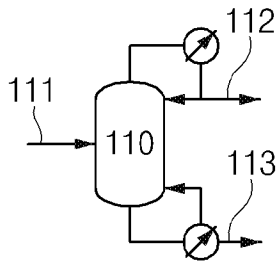
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,  
상기 고비점 화합물 B는 공액디엔계 단량체의 이합체 및 공액디엔계 단량체의 삼합체를 포함하는 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,  
상기 제1 분획과 제2 분획은 제3 증류탑에 투입되기 전에 혼합되어 투입되는 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,  
상기 고비점 화합물 풍부분획은 유기용매를 40 중량% 이하로 포함하는 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,  
상기 고비점 화합물 풍부분획 내 유기용매는 고비점 화합물 풍부분획 내 고비점 화합물 1 중량 대비 1.0 중량 미만의 비율로 포함되어 있는 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,  
상기 분리방법은 유기용매 손실율이 0.05% 미만인 것인 유기용매의 분리방법.
- [청구항 13] 일 측면에 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 혼합용액을 공급하는 제1 공급라인이 구비되고, 탑정에 유기용매를 회수하는 제1 유기용매 회수라인이 구비되며, 탑저에 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 A를 포함하는 제1 분획을 배출하는 제1 배출라인이 구비된 제1 증류탑;  
일 측면에 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 혼합용액을 공급하는 제2 공급라인이 구비되고, 탑정에 유기용매를 회수하는 제2 유기용매 회수라인이 구비되며, 탑저에 미회수된 유기용매 및 고비점 화합물 B를 포함하는 제2 분획을 배출하는 제2 배출라인이 구비된 제2 증류탑; 및  
일 측면에 제1 배출라인 및 제2 배출라인과 연결되어 제1 분획과 제2 분획을 공급하는 제3 공급라인이 구비되고, 탑정에는 유기용매 풍부분획을 회수하는 탑정 회수라인이, 탑저에는 고비점 화합물 A 및 고비점 화합물 B를 포함하는 고비점 화합물 풍부분획을 회수하는 탑저 회수라인이 구비된 제3 증류탑을 포함하는 유기용매 분리 시스템.
- [청구항 14] 청구항 13에 있어서,  
상기 제2 배출라인은 제1 배출라인으로 연결되어 제3 공급라인과 연결되는 것인 유기용매 분리 시스템.
- [청구항 15] 청구항 13에 있어서,  
상기 제3 증류탑의 탑저 온도는 100°C 미만이고, 압력은 0.4 bar 미만인 것인 유기용매 분리 시스템.

[도1]



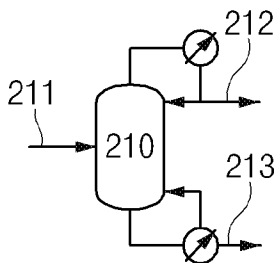
[도2]

200



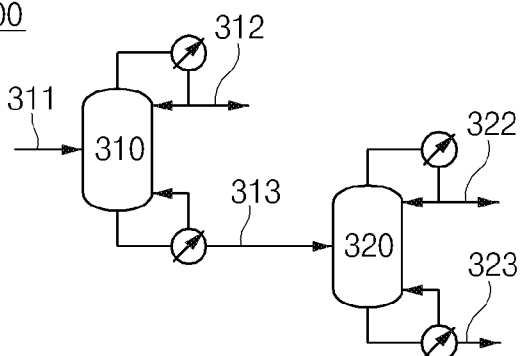
[도3]

300



[도4]

400



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014390

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*B01D 3/14(2006.01)i, B01D 3/32(2006.01)i, B01D 3/42(2006.01)i, C08J 11/02(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)

B01D 3/14; B01D 11/04; B01D 3/40; B01J 31/28; C07C 29/46; C08F 10/02; C08F 6/10; C08J 11/02; B01D 3/32; B01D 3/42

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) &amp; Keywords: organic solvent, waste solvent, separation, distillation, steam stripping, styrene-butadien copolymer

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0831513 B1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 22 May 2008 See claims 1, 2, 7.	1-15
Y	KR 10-2018-0079701 A (LG CHEM, LTD.) 11 July 2018 See abstract; claims 1, 11, 12, 14; paragraph [0057].	1-15
Y	KR 10-2017-0141872 A (LG CHEM, LTD.) 27 December 2017 See claims 1, 6, 10, 12, 15, 16.	5,6,15
A	JP 2001-131103 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 15 May 2001 See abstract; claim 1.	1-15
A	KR 10-2003-0018474 A (HANMO CORPORATION) 06 March 2003 See abstract; claims 1, 2.	1-15



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 FEBRUARY 2020 (10.02.2020)

Date of mailing of the international search report

11 FEBRUARY 2020 (11.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/014390**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0831513 B1	22/05/2008	CN 1215024 C	17/08/2005
		CN 1406217 A	26/03/2003
		EP 1247790 A1	09/10/2002
		JP 2002-255864 A	11/09/2002
		JP 2002-256007 A	11/09/2002
		JP 4916049 B2	11/04/2012
		KR 10-2002-0081349 A	26/10/2002
		TW 1239941 B	21/09/2005
		US 2003-0027947 A1	06/02/2003
		US 6576721 B2	10/06/2003
		WO 02-051777 A1	04/07/2002
		KR 10-2018-0079701 A	11/07/2018
KR 10-2017-0141872 A	27/12/2017	CN 108368288 A	03/08/2018
		EP 3473668 A1	24/04/2019
		JP 2018-533477 A	15/11/2018
		JP 6615995 B2	04/12/2019
		US 2018-0319949 A1	08/11/2018
		WO 2017-217708 A1	21/12/2017
JP 2001-131103 A	15/05/2001	None	
KR 10-2003-0018474 A	06/03/2003	KR 10-0433826 B1	31/05/2004

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>B01D 3/14(2006.01)i, B01D 3/32(2006.01)i, B01D 3/42(2006.01)i, C08J 11/02(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01D 3/14; B01D 11/04; B01D 3/40; B01J 31/28; C07C 29/46; C08F 10/02; C08F 6/10; C08J 11/02; B01D 3/32; B01D 3/42 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: 유기용매(organic solvent), 폐용액(waste solvent), 분리(seperation), 증류(distillation), 스팀 스트리핑(steam stripping), 스티렌-부타디엔 공중합체(styrene-butadien copolymer)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-0831513 B1 (이데미쓰 고산 가부시카가이샤) 2008.05.22 청구항 1, 2, 7	1-15
Y	KR 10-2018-0079701 A (주식회사 엘지화학) 2018.07.11 요약; 청구항 1, 11, 12, 14; 단락 [0057]	1-15
Y	KR 10-2017-0141872 A (주식회사 엘지화학) 2017.12.27 청구항 1, 6, 10, 12, 15, 16	5, 6, 15
A	JP 2001-131103 A (미츠비시 화학 주식회사) 2001.05.15 요약; 청구항 1	1-15
A	KR 10-2003-0018474 A (한모기술주식회사) 2003.03.06 요약; 청구항 1, 2	1-15
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 이후 “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 “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 2020년 02월 10일 (10.02.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 02월 11일 (11.02.2020)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0831513 B1	2008/05/22	CN 1215024 C CN 1406217 A EP 1247790 A1 JP 2002-255864 A JP 2002-256007 A JP 4916049 B2 KR 10-2002-0081349 A TW I239941 B US 2003-0027947 A1 US 6576721 B2 WO 02-051777 A1	2005/08/17 2003/03/26 2002/10/09 2002/09/11 2002/09/11 2012/04/11 2002/10/26 2005/09/21 2003/02/06 2003/06/10 2002/07/04
KR 10-2018-0079701 A	2018/07/11	없음	
KR 10-2017-0141872 A	2017/12/27	CN 108368288 A EP 3473668 A1 JP 2018-533477 A JP 6615995 B2 US 2018-0319949 A1 WO 2017-217708 A1	2018/08/03 2019/04/24 2018/11/15 2019/12/04 2018/11/08 2017/12/21
JP 2001-131103 A	2001/05/15	없음	
KR 10-2003-0018474 A	2003/03/06	KR 10-0433826 B1	2004/05/31