(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 3 월 23 일 (23.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/048019 A1

(51) 국제특허분류:
C08F 2/01 (2006.01) *C08F 6/12* (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/010270

(22) 국제출원일: 2016 년 9 월 12 일 (12.09.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0130464 2015 년 9 월 15 일 (15.09.2015) KR

(71) 출원인: **롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION)** [KR/KR]; 07071 서울시 동작구 보라매로 5 길 51, Seoul (KR).

(72) 발명자: **신상홍 (SHIN, Sang Hong)**; 34116 대전시 유성구 신성남로 77-14, 203 호, Daejeon (KR). **김재호 (KIM, Jae Ho)**; 34187 대전시 유성구 온천로 60, 621 호, Daejeon (KR). **임성수 (LIM, Seong Soo)**; 34120 대전시 유성구 가정로 65, 103 동 708 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미 특허법인 (YOU ME PATENT & LAW FIRM)**; 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 발명자의 신원에 관한 선언 (규칙 4.17(i))

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

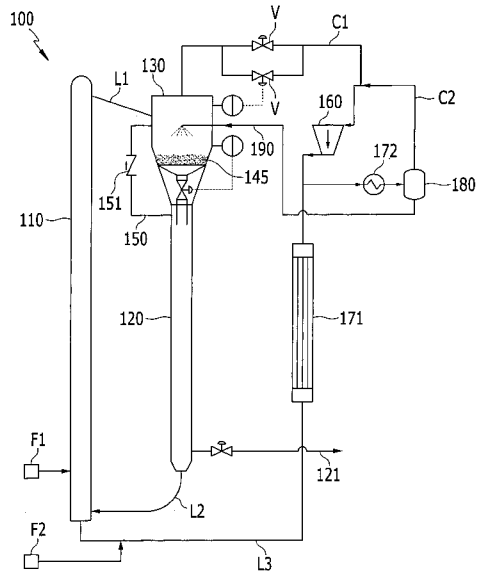
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: CONTINUOUS GAS PHASE POLYMERIZATION APPARATUS FOR ALPHA OLEFIN

(54) **발명의 명칭** : 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치

【도 1】



(57) **Abstract**: A continuous gas phase polymerization apparatus for alpha olefin of the present invention comprises: a first polymerization unit for primarily polymerizing a polymer; a second polymerization unit which is connected to the first polymerization unit and secondarily polymerizes the polymer; a gas-solid separation unit, which is formed on an upper side of the second polymerization unit and separates the gas from the solid; a barrier unit, formed on the boundary of the gas-solid separation unit and the second polymerization unit, which includes a liquid barrier fluid which is mixed with the polymer in which the gas is separated by the gas-solid separation unit and moves the polymer, and transfers the liquid barrier fluid mixed with the polymer from the gas-solid separation unit to the second polymerization unit; and a bypass unit which has one end connected to the second polymerization unit and the other end connected to the gas-solid separation unit to transfer the gas reaching the upper portion of the second polymerization unit to the gas-solid separation unit.

(57) **요약서**: 본 기재의 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치는 폴리머가 1 차 중합되는 제 1 중합부, 상기 제 1 중합부에 연결되어 폴리머가 2 차 중합되는 제 2 중합부, 상기 제 2 중합부의 상측에 형성되어 고체와 기체를 분리시키는 기체-고체 분리부, 상기 기체 -고체 분리부와 상기 제 2 중합부의 경계에 형성되어 상기 기체-고체 분리부에 의해 기체가 분리된 폴리머와 혼합되어 상기 폴리머를 이동시키는 액체 베리어 (Liquid Barrier Fluid)를 포함하며, 폴리머가 혼합된 액체 베리어를 상기 기체 -고체 분리부로부터 상기 제 2 중합부로 이송하는 베리어 유닛 및 일단은 제 2 중합부에 연결되고, 타단은 상기 기체-고체 분리부에 연결되어 제 2 중합부의 상부에 도달한 기체를 기체 -고체 분리부로 이송하는 바이패스부를 포함한다.

WO 2017/048019 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

알파 올레핀 연속 기상 중합 장치

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2015년 9월 15일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0130464호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리머를 제조하는데 사용될 수 있는 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치에 대한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

알파-올레핀 중합에는 연속 교반조 반응기, 루프 반응기, 기상 유동층 반응기 등 다양한 방법이 사용되고 있다. 그 중에서도 기상 유동층 반응기는 장치 구성이 간단하고 제열이 용이해 알파-올레핀 중합에 널리 사용되고 있다. 최근 내 충격성 폴리머에 대한 수요가 증가함에 따라 기상 유동층 반응기를 통한 코폴리머 또는 블록-코폴리머의 중합이 필요하게 되었다. 기존의 유동층 반응기를 사용하여 코폴리머 또는 블록 코폴리머를 중합하기 위해서는 2개의 반응기가 필요하게 되어, 투자비가 증가하고 장치 구성이 복잡해지는 결과를 낳게 되었다.

이를 해결하기 위한 방법으로 국제공개특허 WO 1997-004015(1997.02.06) 올레핀류의 기상 중합 방법과 장치'는 2개 이상의 중합영역을 가지는 다중 중합영역 순환 반응기(Multi-Zone-Circulating-Reactor, MZCR)를 사용하는 방법이 제안되었다. 다중 중합영역 순환 반응기는 크게 기상 유동층 반응기인 라이저와 플러그 흐름을 가지는 다운커머, 두 개의 구역으로 구성되어 있으며 두 개의 중합 구역은 상호 연결되어 있어 폴리머는 두 개의 구역을 순환하며 자라게 된다. 이러한 국제공개특허 WO 1997-004015는 단순히 라이저와 다운커머의 기상 혼합물과 체류시간을 균형 맞춤으로써 분자량 분포를 제한적으로 제어하고 있으며 중합구역 내의 가스 확산 때문에 라이저와 다운커머의 기상 조성을 다르게 하는 것은 어렵다.

국제공개특허 WO 2000-002929(2000.01.20) '기상 중합 방법 및 장치'에서는 라이저의 기체 혼합물이 다운커머로 유입되는 것을 막기 위하여 다운커머의 상부에 기체 또는 액체 모노머를 주입함으로써 Barrier를 형성하는 방법이 제안되었다. Barrier로서 주입된 기체 Barrier Fluid는 상승하는 흐름을 가짐으로써 라이저의 기체 혼합물이 다운커머로 유입되는 것을 방지한다. 액체 Barrier Fluid는 다운커머 내에서 폴리머와 함께 하강하면서 다운커머 내의 폴리머 흐름을 원활하게 하며 폴리머의 중합열에 의해 기화되면서 다운커머의 온도를 제어하며, 다운커머 상단에 Barrier Fluid Layer를 형성함으로써 라이저 기체 혼합물이 다운커머로 유입되는 것을 방지한다. 기화된 Barrier Fluid는 다운커머 상부로 상승하면서 Barrier의 역할을 하게 된다.

만약 액체 Barrier Fluid의 유량이 일정량을 넘어서게 되면 다운커머 내부에서 폴리머의 플러그 흐름을 방해하거나 유동시키게 되며 반응기 내로 과대하게 주입된 Barrier Fluid에 의해 오프가스(OFF-GAS)가 증가하게 된다. 이와 반대로, 액체 Barrier Fluid의 유량이 일정량 이하가 되게 되면 Barrier의 두께가 감소하여 라이저와 다운커머 사이의 기상 조성을 다르게 유지하는 것이 어려워진다.

국제공개특허 WO 2009-080660(2009.07.02) '올레핀의 기상 중합을 위한 공정'에서는 다운커머 내의 폴리머 흐름에는 영향을 미치지 않으면서 라이저의 기체 혼합물이 다운커머로 들어가는 것을 방지하는 Barrier Fluid의 양을 라이저와 다운커머 사이에 순환되는 폴리머 유량과 액체 Barrier Fluid의 유량의 비로 명시하였다.

이처럼 알파 올레핀의 블록 코폴리머 증합을 위해서는 Barrier가 제 역할을 하여 라이저와 다운커머의 기상 조성과 운전 조건이 달라져야 한다. 하지만, 다운커머에서 기화되어 상승한 기체 Barrier Fluid는 액체 Barrier를 통과하게 되는데 이 때, 형성된 기포에 의해 처언류(Churn Flow)가 형성되고 액체 베리어의 차단 성능이 감소하기 때문에 국제공개특허 WO 2009-080660에서 최적 유량비를 제시하였음에도 불구하고 라이저의 기체 모노머 혼합물이 다운커머으로 이동하는 것을 방지함으로써 균일한 블록 코폴리머를 만드는 것이 어려울 수 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명의 일 실시예는 액체 베리어의 차단 성능 저하를 방지할 수 있는 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치를 제공하고자 한다.

또한, 본 발명의 일 실시예는 제품 제조 과정에서 오프가스의 발생을 감소시킬수 있는 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치를 제공하고자 한다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 측면에 따른 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치는 폴리머가 1차 중합되는 제1 중합부, 상기 제1 중합부에 연결되어 폴리머가 2차 중합되는 제2 중합부, 상기 제2 중합부의 상측에 형성되어 고체와 기체를 분리시키는 기체-고체 분리부, 상기 고체-기체분리부와 상기 제2 중합부의 경계에 형성되어 상기 기체-고체 분리부에 의해 기체가 분리된 폴리머와 혼합되어 상기 폴리머를 이동시키는 액체 베리어(Liquid Barrier Fluid)를 포함하며, 폴리머가 혼합된 액체 베리어를 상기 기체-고체 분리부로부터 상기 제2 중합부로 이송하는 베리어 유닛 및 일단은 제2 중합부에 연결되고, 타단은 상기 기체-고체 분리부에 연결되어 제2 중합부의 상부에 도달한 기체를 기체-고체 분리부로 이송하는 바이패스부를 포함한다.

한편, 유입된 기체를 압축하는 순환 가스 압축부, 상기 기체-고체 분리부와 상기 순환 가스 압축부를 연결하여 기체가 상기 기체-고체 분리부로부터 상기 순환 가스 압축부로 이송될 수 있게 하는 제1 기체 순환 라인, 상기 제1 기체 순환 라인에 연결되어 상기 순환 가스 압축부에 연결되어 압축된 기체를 냉각시켜서 상기 제1 중합부로 이송하는 제1 열교환부, 상기 순환 가스 압축부에 연결되어 상기 압축된 기체의 일부를 냉각시키는 제2 열교환부, 상기 제2 열교환부에 연결되어 냉각된 대상물을 액체와 기체로 분리하여 액체 베리어를 생성하는 기체-액체 분리부, 상기 기체-액체 분리부와 상기 기체-고체 분리부를 연결하여 상기 기체-액체 분리부에서 생성된 액체 베리어를 상기 기체-고체 분리부로 공급하는 액체 베리어 주입부 및 상기 기체-액체 분리부와 상기 순환 가스 압축부를 연결하여 상기 상기 기체-액체 분리부에서 분리된 기체를 상기 순환 가스 압축부로 이송하는 제2 기체 순환 라인을 포함할 수 있다.

한편, 상기 베리어 유닛은, 상기 기체-고체 분리부를 상하로 분획하면서 상기 액체 베리어를 지지하는 제1 격벽, 상기 제2 중합부와 상기 기체-고체 분리부의 경계에 형성된 제2 격벽, 일단은 상기 제1 격벽과 연통되고, 타단은 상기 제2 중합부의 내부에 위치되어 상기 액체 베리어에 유입된 폴리머가 이송되는 이송관 및 상기 이송관에서 상기 기체-고체 분리부 내부에 위치한 부분에 형성되어 상기 액체 베리어의 수위를 조절하는 수위 조절 밸브를 포함할 수 있다.

한편, 상기 제1 격벽은 원판 형상 또는 중앙으로 갈수록 하향 경사지게 형성된 원뿔 형상일수 있다.

한편, 상기 바이패스부는 상기 제1 격벽과 상기 제2 격벽을 관통하도록 위치될 수 있다.

한편, 상기 바이패스부의 상단으로부터 이격되게 위치된 캡부재를 포함할 수있다.

한편, 상기 바이패스부는 기체가 상기 기체-고체 분리부로부터 상기 제2 중합부로역류하는 것을 방지하는 체크 밸브를 포함할 수 있다.

한편, 상기 바이패스부는 상기 기체-고체 분리부와 상기 제2 중합부의 외부에 위치될 수 있다.

한편, 상기 바이패스부는 복수개일 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 일 실시예에 따른 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치는 베리어 유닛과 바이패스부를 포함한다. 따라서, 기체가 액체 베리어를 통과하는 것이 방지될 수 있으며, 기체에 의하여 발생될 수 있는 버블(Bubble)에 따른 차단 성능 저하를 방지할 수 있다.

따라서 종래의 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치보다 더욱 적은 양의 액체 베리어를 사용하더라도 일정한 기체 차단 성능을 유지할 수 있게 된다. 그 결과, 균일한 바이모달(Bimodal) 제품의 생성이 가능하게 되며 제품을 통해 빠져나가는 오프가스(OFF-GAS)의 양도 감소시킬 수 있다.

또한, 기체-고체 분리부 상단으로 주입되는 액체 베리어에 의해 제1 기체 순환 라인으로 유입되는 미분이 감소하여 순환 가스 압축부, 제1 열교환부 및 제2 열교환부 등의 메인터넌스 횟수를 감소시킴으로써,

운전비용이 절감될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치를 도시한 도면이다.

도 2는 도 1의 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치에서 베리어 유닛을 발췌하여 도시한 도면이다.

도 3은 베리어 유닛의 변형예를 도시한 도면이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예들에 한정되지 않는다.

본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.

또한, 여러 실시예들에 있어서, 동일한 구성을 가지는 구성요소에 대해서는 동일한 부호를 사용하여 대표적인 실시예에서만 설명하고, 그 외의 다른 실시예에서는 대표적인 실시예와 다른 구성에 대해서만 설명하기로 한다.

명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐만 아니라, 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"된 것도 포함한다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치를 도시한 도면이고, 도 2는 도 1의 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치에서 베리어 유닛을 발췌하여 도시한 도면이다.

도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치(100)는 제1 중합부(110), 제2 중합부(120), 기체-고체 분리부(130), 베리어 유닛(140) 및 바이패스부(150)를 포함한다.

제1 중합부(110)는 폴리머가 1차 중합된다. 제1 중합부(110)의

일부분에는 촉매가 주입되는 촉매 주입부(F1)가 형성될 수 있다.

제2 중합부(120)는 상기 제1 중합부(110)에 연결된다. 제2 중합부(120)로 유입된 폴리머가 중력에 의해 하방으로 이동되면서 2차 중합될 수 있다.

기체-고체 분리부(130)는 상기 제2 중합부(120)의 상측에 형성되어 고체와 기체를 분리시킨다.

베리어 유닛(140)은 상기 기체-고체 분리부(130)와 상기 제2 중합부(120)의 경계에 형성될 수 있다. 베리어 유닛(140)은 상기 기체-고체 분리부(130)에 의해 기체가 분리된 폴리머와 혼합되어 상기 폴리머를 이동시키는 액체 베리어(145, Liquid Barrier Fluid)를 포함한다. 이러한 베리어 유닛(140)은 폴리머가 혼합된 액체 베리어(145)를 상기 기체-고체 분리부(130)로부터 상기 제2 중합부(120)로 이송한다.

바이패스부(150)는 일단은 제2 중합부(120)에 연결되고, 타단은 상기 기체-고체 분리부(130)에 연결된다. 바이패스부(150)는 제2 중합부(120)의 상부에 도달한 기체를 기체-고체 분리부(130)로 이송한다.

이러한 상기 바이패스부(150)의 형상은 일례로 상기 기체-고체 분리부(130)와 상기 제2 중합부(120)의 외부에 위치될 수 있다. 이 때, 바이패스부(150)의 입구는 제2 중합부(120)의 형성되고, 출구는 기체-고체 분리부(130)의 상부에 형성될 수 있다.

한편, 이러한 본 발명의 일실시예에 따른 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치(100)의 구조는 일례로, 순환 가스 압축부(160), 제1 기체 순환 라인(C1), 제1 열교환부(171), 제2 열교환부(172), 기체-액체 분리부(180), 액체 베리어 주입부(190) 및 제2 기체 순환 라인(C2)을 포함할 수 있다.

순환 가스 압축부(160)는 유입된 기체를 압축한다. 순환 가스 압축부(160)는 일례로 기체를 압축하는데 사용되는 압축기일 수 있다.

제1 기체 순환 라인(C1)은 상기 기체-고체 분리부(130)와 상기 순환 가스 압축부(160)를 연결하여 기체가 상기 기체-고체 분리부(130)로부터 상기 순환 가스 압축부(160)로 이송될 수 있게 한다. 제1 기체 순환 라인(C1)에는 적어도 하나의 압력 컨트롤 밸브(V)가 설치될 수 있다. 압력 컨트롤 밸브(V)는 기체-고체 분리부(130) 내부의 압력을 조절할 수 있다.

제1 열교환부(171)는 상기 순환 가스 압축부(160)에 연결된다. 제1 열교환부(171)는 압축된 기체를 냉각시켜서 상기 제1 중합부(110)로 이송한다. 제1 열교환부(171)와 제1 중합부(110)는 제3 연결 라인(L3)에 의해 연결될 수 있다.

제3 연결 라인(L3) 상에는 모노머 주입부(F2)가 형성될 수 있다. 폴리머 제조에 사용되는 모노머가 모노머 주입부(F2)를 통하여 주입될 수 있다.

제2 열교환부(172)는 상기 순환 가스 압축부(160)에 연결되어 상기 압축된 기체의 일부를 냉각한다.

기체-액체 분리부(180)는 상기 제2 열교환부(172)에 연결되어 냉각된 대상물을 액체와 기체로 분리하여 액체 베리어(145)를 생성한다.

액체 베리어 주입부(190)는 상기 기체-액체 분리부(180)와 상기 기체-고체 분리부(130)를 연결한다. 액체 베리어 주입부(190)는 상기 기체-액체 분리부(180)에서 생성된 액체 베리어(145)를 상기 기체-고체 분리부(130)로 공급한다.

제2 기체 순환 라인(C2)은 상기 기체-액체 분리부(180)와 상기 순환 가스 압축부(160)를 연결한다. 제2 기체 순환 라인(C2)은 상기 기체-액체 분리부(180)에서 분리된 기체를 상기 순환 가스 압축부(160)로 이송한다.

한편, 상기 베리어 유닛(140)의 구조는 일례로, 제1 격벽(141), 제2 격벽(142), 이송관(143) 및 수위 조절 밸브(144)를 포함할 수 있다.

제1 격벽(141)은 상기 기체-고체 분리부(130)를 상하로 분획하면서 상기 액체 베리어(145)를 지지한다.

제2 격벽(142)은 상기 제2 중합부(120)와 상기 기체-고체 분리부(130)의 경계에 형성된다.

이송관(143)의 일단은 상기 제1 격벽(141)과 연통된다. 그리고, 이송관(143)의 타단은 상기 제2 중합부(120)의 내부에 위치되어 상기 액체 베리어(145)에 유입된 폴리머가 이송될 수 있다.

한편, 이송관(143)을 따라 이송된 액체 베리어(145) 및 폴리머가 제2 중합부(120)로만 이송되고 바이패스부(150)로는 유입되지 않도록, 바이패스부(150)에서 제2 중합부(120)에 연결된 부분은 이송관(143)과 거리를

두어 설치될 수 있다.

수위 조절 밸브(144)는 상기 이송관(143)에서 상기 기체-고체 분리부(130) 내부에 위치한 부분에 형성되어 상기 액체 베리어(145)의 수위를 조절한다.

상기 제1 격벽(141)의 형상은 일례로 원판 형상일 수 있다. 이와 다르게, 상기 제1 격벽(141)의 형상은 일례로 중앙으로 갈수록 하향 경사지게 형성된 원뿔 형상일 수 있다.

제1 격벽(141)이 원뿔 형상으로 이루어짐으로써, 폴리머가 원뿔 형상의 제1 격벽(141)을 따라 이송관(143)으로 더욱 용이하게 이송될 수 있다. 이러한 원뿔 형상의 제1 격벽(141)의 경사각은 특정 각도로 한정하지는 않으며, 제조사의 설계에 따라 변경될 수 있다. 다만, 원뿔 형상의 제1 격벽(141)의 경사각이 증가될수록 폴리머가 제1 격벽(141)을 따라 더욱 원활하게 이송될 수 있다.

한편, 상기 바이패스부(150)는 체크 밸브(151)를 포함할 수 있다. 체크 밸브(151)는 기체가 상기 기체-고체 분리부(130)로부터 상기 제2 중합부(120)로 역류하는 것을 방지한다.

도 3은 베리어 유닛의 변형예를 도시한 도면이다.

도 3을 참조하면, 전술한 상기 바이패스부(250)는 변형예로 상기 제1 격벽(141)과 상기 제2 격벽(142)을 관통하도록 위치되는 것도 가능할 수 있다. 즉, 바이패스부(250)는 제2 중합부(120)와 기체-고체 분리부(130)의 내부에 위치될 수 있다.

이때, 본 발명의 일실시예에 따른 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치(100)는 캡부재(252)를 포함할 수 있다. 캡부재(252)는 상기 바이패스부(250)의 상단으로부터 이격되게 위치될 수 있다. 즉, 캡부재(252)와 바이패스부(250)의 상단으로 틈이 형성될 수 있으며, 상기 틈으로 기체가 배출될 수 있다. 이러한 캡부재(252)는 바이패스부(250) 내부로 액체 베리어(145) 및 폴리머가 유입되는 것을 방지할 수 있다.

한편, 전술한 상기 바이패스부(250)는 복수개인 것도 가능할 수 있다. 예를 들어, 바이패스부(250)는 이송관(143)을 중심으로 일정 각도마다 위치될 수 있다. 바이패스부(250)가 2개인 경우, 이송관(143)을 중심으로 서로

대칭이되도록 위치될 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

한편, 도 1로 되돌아가서, 전술한 구조로 이루어진 본 발명의 일실시예에 따른 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치(100)의 동작 과정에 대하여 설명한다.

모노머가 모노머 주입부(F2)를 통하여 주입된다. 그리고, 촉매가 촉매 주입부(F1)를 통하여 주입된다. 제1 중합부(110)에서 폴리머는 유동화 조건하에 1차적으로 중합이 진행된다. 중합된 폴리머는 제1 연결 라인(L1)을 통하여 기체-고체 분리부(130)로 이송된다. 중합된 폴리머(고체)는 제2 중합부(120)로 이송되고, 모노머(기체)는 제1 기체 순환 라인(C1)으로 이송된다.

폴리머는 제2 중합부(120)내에서 천천히 하강하며 추가적인 중합이 진행된 후, 일부는 토출부(121)를 통하여 배출되고, 일부는 제2 연결 라인(L2)을 통하여 제1 중합부(110)로 재이송되어 중합이 진행된다. 그리고, 기체-고체 분리부(130)에서 분리된 기체는 순환 가스 압축부(160)를 거쳐 손실된 압력을 회복한 후 제2 열교환부(172)를 거치면서 폴리머 중합열이 제거될 수 있다.

그 후 폴리머는 다시 제1 중합부(110)로 이송된다. 이처럼 폴리머는 제1 중합부(110)와 제2 중합부(120)를 순환하며 중합되고, 기체 모노머 혼합물은 제1 중합부(110), 순환 가스 압축부(160) 및 제1 열교환기를 순환한다.

한편, 전술한 바와 같이 액체 베리어 주입부(190)로부터 액체 베리어(145)가 지속적으로 주입되는 상태에서, 기체-고체 분리부(130)로 이송된 폴리머가 기체-고체 분리부(130)의 하부로 이송된다. 따라서, 폴리머는 액체 베리어(145)에 혼합될 수 있다.

액체 베리어(145)는 폴리머에 포함된 미분이 외부로 유출되는 것을 방지한다. 그러므로, 액체 베리어(145)는 미분이 순환 가스 압축부(160)로 유입되는 것을 방지하면서, 폴리머가 제2 중합부(120)로 이송될 수 있게 한다. 즉, 폴리머는 액체 베리어(145)와 함께 수위 조절 밸브(144, 도 2 참조)를 통과하여 제2 중합부(120)로 이송된다.

수위 조절 밸브(144, 도 2 참조)는 일정 높이의 액체 베리어(145)가

제1 격벽(141, 도 2 참조)상에 항상 채워질 수 있도록 한다. 이러한 액체 베리어(145)는 제1 중합부(110)의 기체 모노머 혼합물이 제2 중합부(120)로 유입되는 것을 방지하는 역할을 한다.

전술한 바와 같이 액체 베리어(145)와 폴리머는 제2 중합부(120)로 이송되어 추가적인 중합이 발생되며, 이 때 발생되는 중합 열에 의해 액체 베리어(145)는 기화되어 제2 중합부(120)의 상부로 이동하게 된다. 상부에 도달한 기체 모노머 혼합물은 바이패스부(150)를 통하여 기체-고체 분리부(130)로 유입된다. 이때, 바이패스부(150)에 설치된 체크 밸브(151)에 의하여 기체-고체 분리부(130) 내부의 기체 모노머 혼합물이 제2 중합부(120)로 역류하는 것이 방지될 수 있다.

기체-고체 분리부(130)에서 분리된 기체는 압력 컨트롤 밸브(V)를 통과하여 순환 가스 압축부(160)로 이동한다. 압력 컨트롤 밸브(V)는 기체-고체 분리부(130)의 압력을 조절하여 제2 중합부(120) 내부의 기체 모노머 혼합물을 기체-고체 분리부(130)로 용이하게 이송될 수 있게 하는 역할을 한다. 이 때, 압력 컨트롤 밸브(V)는 하나 또는 복수개일 수 있으며, 압력 컨트롤 밸브(V) 중 어느 하나는 항시 개방되어 있어서 모노머의 순환이 끊어지지 않도록 할 수 있다.

상기와 같이 본 발명의 일실시예에 따른 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치(100)는 베리어 유닛(140)과 바이패스부(150)를 포함한다. 따라서, 기체가 액체 베리어(145)를 통과하는 것이 방지될 수 있으며, 기체에 의하여 발생될 수 있는 버블(Bubble)에 따른 차단 성능 저하를 방지할 수 있다.

따라서 종래의 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치보다 더욱 적은 양의 액체 베리어(145)를 사용하더라도 일정한 기체 차단 성능을 유지할 수 있게 된다. 그 결과, 균일한 바이모달(Bimodal) 제품의 생성이 가능하게 되며 제품을 통해 빠져나가는 오프가스(OFF-GAS)의 양도 감소시킬 수 있다.

또한, 기체-고체 분리부 상단으로 주입되는 액체 베리어(145)에 의해 제1 기체 순환 라인(C1)으로 유입되는 미분이 감소하여 순환 가스 압축부(160), 제1 열교환부(171) 및 제2 열교환부(172) 등의 메인터넌스 횟수를 감소시킴으로써, 운전비용이 절감될 수 있다.

이상에서 본 발명의 여러 실시예에 대하여 설명하였으나, 지금까지

참조한 도면과 기재된 발명의 상세한 설명은 단지 본 발명의 예시적인 것으로서, 이는 단지 본 발명을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미 한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위하여 사용된 것은 아니다. 그러므로 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

【부호의 설명】

100: 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치

110: 제1 중합부	120: 제2 중합부
121: 토출부	130: 기체-고체 분리부
140: 베리어 유닛	141: 제1 격벽
142: 제2 격벽	143: 이송관
144: 수위 조절 밸브	145: 액체 베리어
150, 250: 바이패스부	151: 체크 밸브
252: 캡부재	160: 순환 가스 압축부
171: 제1 열교환부	172: 제2 열교환부
180: 기체-액체 분리부	190: 액체 베리어 주입부
C1: 제1 기체 순환 라인	C2: 제2 기체 순환 라인
L1: 제1 연결 라인	L2: 제2 연결 라인
L3: 제3 연결 라인	V: 압력 컨트롤 밸브
F1: 촉매 주입부	F2: 모노머 주입부

【청구범위】

【청구항 1】

폴리머가 1차 중합되는 제1 중합부;

상기 제1 중합부에 연결되어 폴리머가 2차 중합되는 제2 중합부;

상기 제2 중합부의 상측에 형성되어 고체와 기체를 분리시키는 기체-고체 분리부;

상기 기체-고체 분리부와 상기 제2 중합부의 경계에 형성되어 상기 기체-고체 분리부에 의해 기체가 분리된 폴리머와 혼합되어 상기 폴리머를 이동시키는 액체 베리어(Liquid Barrier Fluid)를 포함하며, 폴리머가 혼합된 액체 베리어를 상기 기체-고체 분리부로부터 상기 제2 중합부로 이송하는 베리어 유닛; 및

일단은 제2 중합부에 연결되고, 타단은 상기 기체-고체 분리부에 연결되어 제2 중합부의 상부에 도달한 기체를 기체-고체 분리부로 이송하는 바이패스부;

를 포함하는 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

유입된 기체를 압축하는 순환 가스 압축부;

상기 기체-고체 분리부와 상기 순환 가스 압축부를 연결하여 기체가 상기 기체-고체 분리부로부터 상기 순환 가스 압축부로 이송될 수 있게 하는 제1 기체 순환 라인;

상기 제1 기체 순환 라인에 연결되어

상기 순환 가스 압축부에 연결되어 압축된 기체를 냉각시켜서 상기 제1 중합부로 이송하는 제1 열교환부;

상기 순환 가스 압축부에 연결되어 상기 압축된 기체의 일부를 냉각시키는 제2 열교환부;

상기 제2 열교환부에 연결되어 냉각된 대상물을 액체와 기체로 분리하여 액체 베리어를 생성하는 기체-액체 분리부;

상기 기체-액체 분리부와 상기 기체-고체 분리부를 연결하여 상기 기체-액체 분리부에서 생성된 액체 베리어를 상기 기체-고체 분리부로

공급하는 액체 베리어 주입부; 및

상기 기체-액체 분리부와 상기 순환 가스 압축부를 연결하여 상기 상기 기체-액체 분리부에서 분리된 기체를 상기 순환 가스 압축부로 이송하는 제2 기체 순환 라인;

을 포함하는 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 베리어 유닛은,

상기 기체-고체 분리부를 상하로 분획하면서 상기 액체 베리어를 지지하는 제1 격벽;

상기 제2 중합부와 상기 기체-고체 분리부의 경계에 형성된 제2 격벽;

일단은 상기 제1 격벽과 연통되고, 타단은 상기 제2 중합부의 내부에 위치되어 상기 액체 베리어에 유입된 폴리머가 이송되는 이송관; 및

상기 이송관에서 상기 기체-고체 분리부 내부에 위치한 부분에 형성되어 상기 액체 베리어의 수위를 조절하는 수위 조절 밸브;

를 포함하는 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치.

【청구항 4】

제3항에 있어서,

상기 제1 격벽은 원판 형상 또는 중앙으로 갈수록 하향 경사지게 형성된 원뿔 형상인 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치.

【청구항 5】

제3항에 있어서,

상기 바이패스부는 상기 제1 격벽과 상기 제2 격벽을 관통하는 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치.

【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 바이패스부의 상단으로부터 이격되게 위치된 캡부재를 포함하는 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 바이패스부는 기체가 상기 기체-고체 분리부로부터 상기 제2 중합부로역류하는 것을 방지하는 체크 밸브를 포함하는 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 바이패스부는 상기 기체-고체 분리부와 상기 제2 중합부의 외부에 위치된 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치.

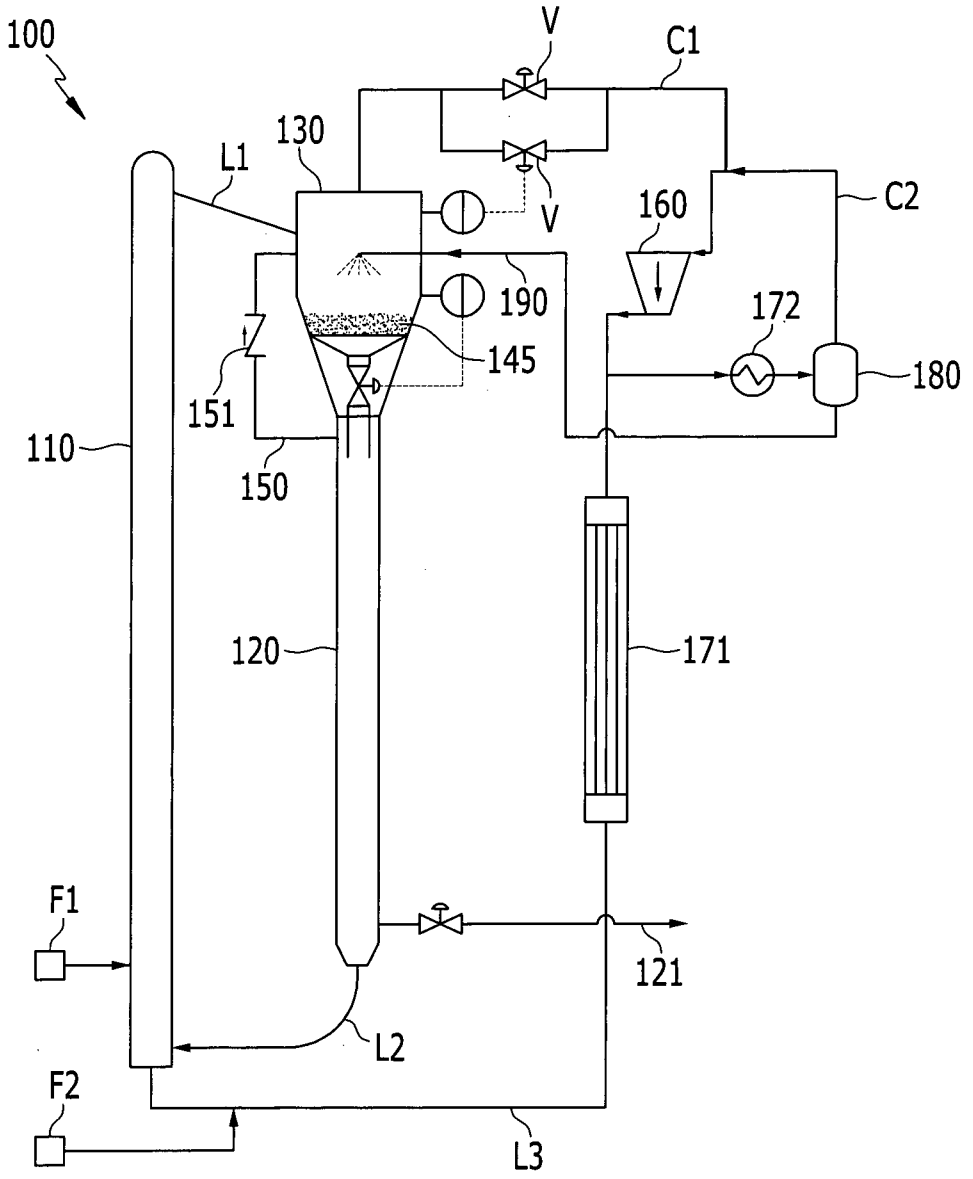
【청구항 9】

제1항에 있어서,

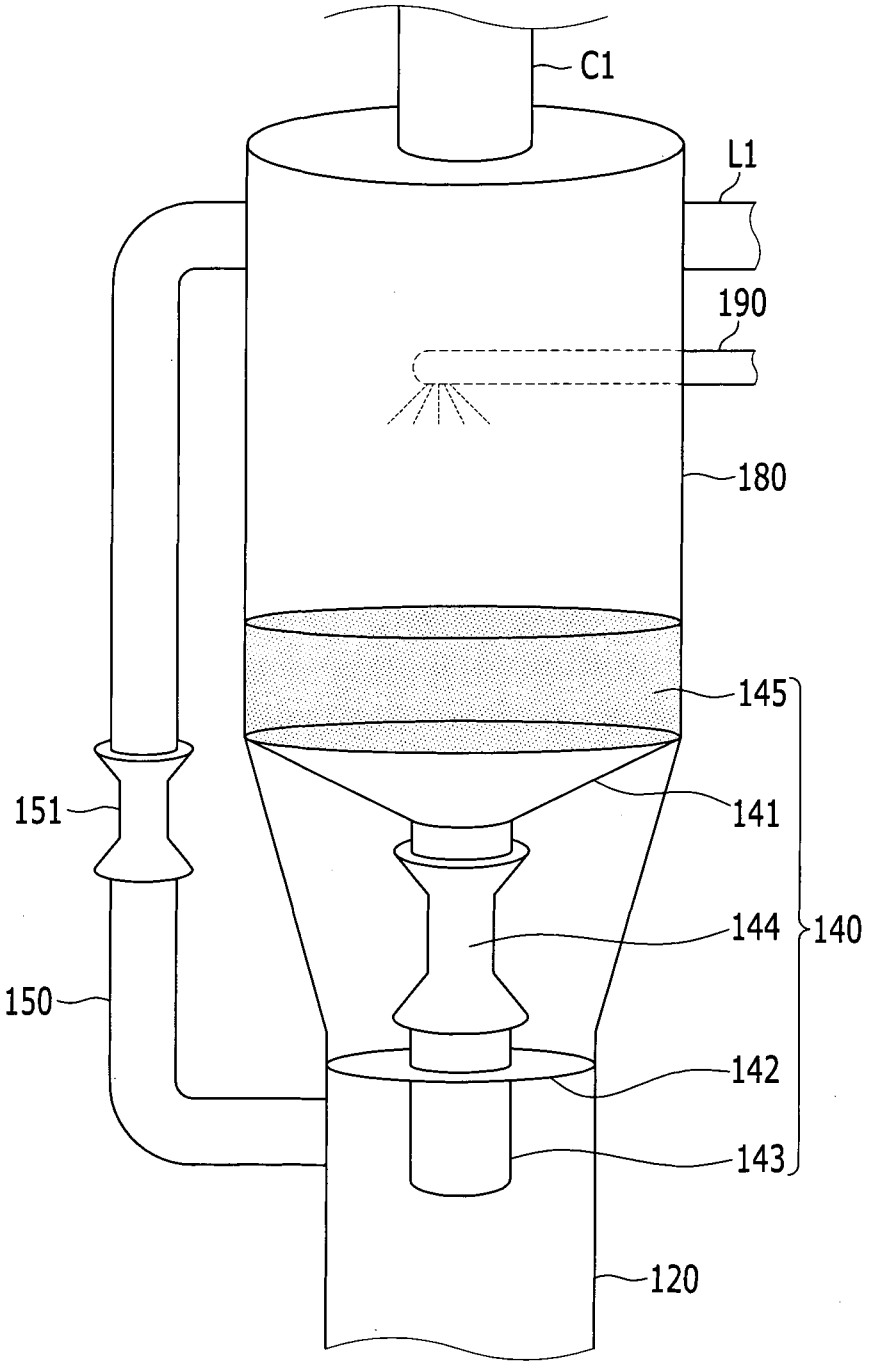
상기 바이패스부는 복수개인 알파 올레핀 연속 기상 중합 장치.

【도면】

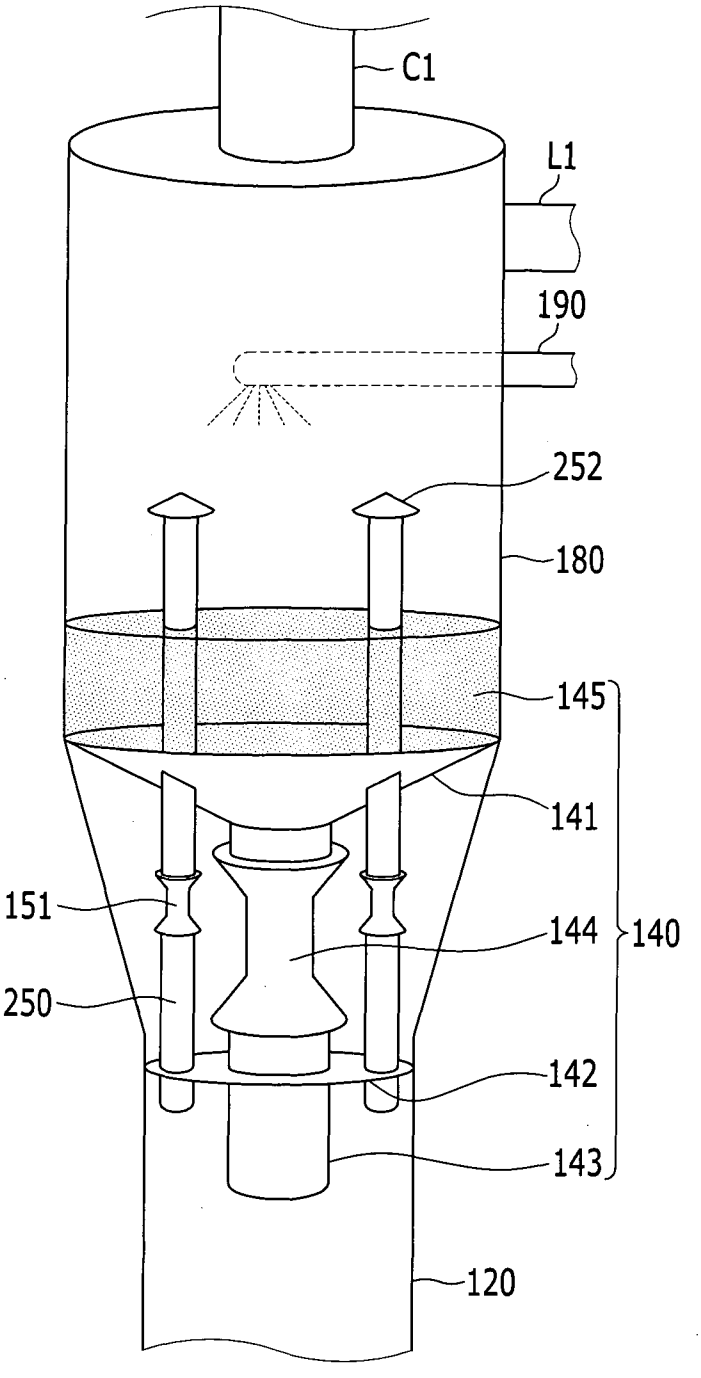
【도 1】


100
V
C1
130
L1
V
160
C2
190
172
145
180
151
110
150
120
171
F1
121
L2
F2
L3

【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/010270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 2/01(2006.01)i, C08F 2/34(2006.01)i, C08F 6/12(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 2/01; C08F 2/34; C08F 6/10; B01J 8/18; B01J 8/24; C08F 6/12; C08F 10/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: continuous vaporphase polymerization, alpha olefin, fluid barrier, bypass, solid-gas separation part

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0532831 B1 (BASELL TECHNOLOGY COMPANY BV.) 02 December 2005 See page 2, first paragraph; page 3, sixth paragraph; page 5, fourth paragraph; claims 1-4 and 14-17; tables 1-7; and figure 1.	1-9
A	KR 10-0999551 B1 (DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD.) 08 December 2010 See claims 1-3 and 5; and figures 1-3.	1-9
A	KR 10-2013-0138736 A (BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.) 19 December 2013 See claims 1-15; and figures 1 and 2.	1-9
A	KR 10-2001-0102251 A (BASELL POLIOLEFINE GMBH.) 15 November 2001 See claims 1-14; and figure 1.	1-9
A	KR 10-0165137 B1 (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORP.) 20 March 1999 See claims 1-8; and figures 1 and 2.	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 DECEMBER 2016 (19.12.2016)	**20 DECEMBER 2016 (20.12.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/010270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0532831 B1	02/12/2005	AU 5031999 A	01/02/2000
		AU 760115 B2	08/05/2003
		CA 2301517 A1	20/01/2000
		CN 1137142 C	04/02/2004
		CN 1277619 A	20/12/2000
		EP 1012195 A1	28/06/2000
		EP 1012195 B1	05/02/2003
		JP 2002-520426 A	09/07/2002
		US 2004-0072971 A1	15/04/2004
		US 6689845 B1	10/02/2004
		US 6818187 B2	16/11/2004
		WO 00-02929 A1	20/01/2000
KR 10-0999551 B1	08/12/2010	CN 102574937 A	11/07/2012
		CN 102574937 B	13/08/2014
		CN 103554324 A	05/02/2014
		CN 103554324 B	03/02/2016
		EP 2428524 A2	14/03/2012
		KR 10-0981612 B1	10/09/2010
		KR 10-0999543 B1	08/12/2010
		US 2011-0269922 A1	03/11/2011
		US 2011-0274589 A1	10/11/2011
		US 8058368 B1	15/11/2011
		US 8128878 B2	06/03/2012
		WO 2011-136492 A2	03/11/2011
		WO 2011-136492 A3	02/02/2012
KR 10-2013-0138736 A	19/12/2013	CN 103097012 A	08/05/2013
		CN 103097012 B	16/03/2016
		EP 2613873 A1	17/07/2013
		US 2013-0165605 A1	27/06/2013
		US 9073027 B2	07/07/2015
		WO 2012-031986 A1	15/03/2012
KR 10-2001-0102251 A	15/11/2001	AU 3155300 A	04/09/2000
		CA 2362839 A1	24/08/2000
		CA 2362839 C	25/05/2010
		CN 1150212 C	19/05/2004
		CN 1340063 A	13/03/2002
		EP 1159304 A1	05/12/2001
		EP 1159304 B1	23/07/2003
		JP 2002-537420 A	05/11/2002
		JP 4607335 B2	05/01/2011
		US 6518372 B1	11/02/2003
		WO 00-49055 A1	24/08/2000
KR 10-0165137 B1	20/03/1999	CN 1090291 A	03/08/1994
		EP 0596434 A1	11/05/1994
		EP 0596434 B1	07/05/1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/010270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		JP 06-206926 A	26/07/1994
		JP 2794383 B2	03/09/1998
		US 5292863 A	08/03/1994

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/010270

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 2/01(2006.01)i, C08F 2/34(2006.01)i, C08F 6/12(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08F 2/01; C08F 2/34; C08F 6/10; B01J 8/18; B01J 8/24; C08F 6/12; C08F 10/00

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

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 연속 기상 중합, 알파 올레핀, 액체 베리어, 바이패스, 고체-기체 분리부

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-0532831 B1 (바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이) 2005.12.02 페이지 2, 첫 번째 단락; 페이지 3, 여섯 번째 단락; 페이지 5, 네 번째 단락; 청구항 1-4 및 14-17; 표 1-7; 및 도면 1 참조.	1-9
A	KR 10-0999551 B1 (대림산업 주식회사) 2010.12.08 청구항 1-3 및 5; 및 도면 1-3 참조.	1-9
A	KR 10-2013-0138736 A (바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘) 2013.12.19 청구항 1-15; 및 도면 1 및 2 참조.	1-9
A	KR 10-2001-0102251 A (바젤 폴리올레핀 게엠베하) 2001.11.15 청구항 1-14; 및 도면 1 참조.	1-9
A	KR 10-0165137 B1 (유니온 카바이드 케미칼스 앤드 플라스틱스 테크놀로지 코오포레이션) 1999.03.20 청구항 1-8; 및 도면 1 및 2 참조.	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"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
2016년 12월 19일 (19.12.2016)	2016년 12월 20일 (20.12.2016)

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

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/010270

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0532831 B1	2005/12/02	AU 5031999 A	2000/02/01
		AU 760115 B2	2003/05/08
		CA 2301517 A1	2000/01/20
		CN 1137142 C	2004/02/04
		CN 1277619 A	2000/12/20
		EP 1012195 A1	2000/06/28
		EP 1012195 B1	2003/02/05
		JP 2002-520426 A	2002/07/09
		US 2004-0072971 A1	2004/04/15
		US 6689845 B1	2004/02/10
		US 6818187 B2	2004/11/16
		WO 00-02929 A1	2000/01/20
KR 10-0999551 B1	2010/12/08	CN 102574937 A	2012/07/11
		CN 102574937 B	2014/08/13
		CN 103554324 A	2014/02/05
		CN 103554324 B	2016/02/03
		EP 2428524 A2	2012/03/14
		KR 10-0981612 B1	2010/09/10
		KR 10-0999543 B1	2010/12/08
		US 2011-0269922 A1	2011/11/03
		US 2011-0274589 A1	2011/11/10
		US 8058368 B1	2011/11/15
		US 8128878 B2	2012/03/06
		WO 2011-136492 A2	2011/11/03
		WO 2011-136492 A3	2012/02/02
KR 10-2013-0138736 A	2013/12/19	CN 103097012 A	2013/05/08
		CN 103097012 B	2016/03/16
		EP 2613873 A1	2013/07/17
		US 2013-0165605 A1	2013/06/27
		US 9073027 B2	2015/07/07
		WO 2012-031986 A1	2012/03/15
KR 10-2001-0102251 A	2001/11/15	AU 3155300 A	2000/09/04
		CA 2362839 A1	2000/08/24
		CA 2362839 C	2010/05/25
		CN 1150212 C	2004/05/19
		CN 1340063 A	2002/03/13
		EP 1159304 A1	2001/12/05
		EP 1159304 B1	2003/07/23
		JP 2002-537420 A	2002/11/05
		JP 4607335 B2	2011/01/05
		US 6518372 B1	2003/02/11
		WO 00-49055 A1	2000/08/24
KR 10-0165137 B1	1999/03/20	CN 1090291 A	1994/08/03
		EP 0596434 A1	1994/05/11
		EP 0596434 B1	1997/05/07

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/010270

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 06-206926 A	1994/07/26
		JP 2794383 B2	1998/09/03
		US 5292863 A	1994/03/08