



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월17일
(11) 등록번호 10-2454807
(24) 등록일자 2022년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 1/00 (2006.01) D01F 2/24 (2006.01)
D21B 1/04 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C08B 1/003 (2013.01)
D01F 2/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0090708
(22) 출원일자 2022년07월22일
심사청구일자 2022년07월22일
(56) 선행기술조사문헌
CN112680994 A*
KR1020180090802 A*
KR102073523 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 모빅신소재기술
경기도 화성시 동탄기흥로 614, 910호, 911호(영천동, 더퍼스트타워2차) (영천동)
(72) 발명자
송인갑
경기도 수원시 영통구 광교마을로 156, 4008동 902호 광교마을40단지
이규성
경기도 화성시 큰재봉길 23-4, 521호 (석우동, 석진블루체)
주상아
경기도 화성시 동탄기흥로 590 센트럴에이스타워 A동 1317호
(74) 대리인
백두진, 유광철, 김정연, 강일신, 권성현

전체 청구항 수 : 총 10 항

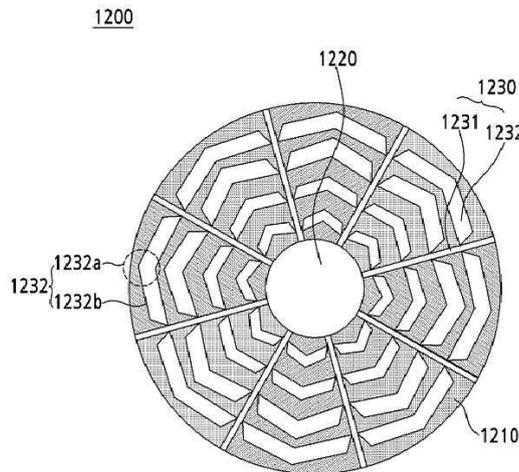
심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 친환경적이며 경제적인 공법으로 바이오매스 유래 셀룰로오스를 나노 섬유화하는 제조공정 및 그의 제조장치

(57) 요약

본 발명은 셀룰로오스 원료, 초순수 및 승화성 물질이 첨가되고, 상기 셀룰로오스 원료를 가압하여 셀룰로오스의 팽윤을 가속화하는 가압부; 고정자 및 회전자를 포함하고, 상기 가압부에서 배출되는 셀룰로오스 원료를 분쇄 및 분산하여 소섬유화하는 분쇄부; 및 상기 분쇄부에서 소섬유화된 셀룰로오스 원료를 고압에 의한 충돌력과 전단력 및 공동현상으로 분쇄 및 분산하는 균질화부를 포함하고, 상기 가압부는 셀룰로오스 원료에 전단력을 부여하는 와류 형성부를 포함하고, 상기 와류 형성부는 상기 가압부 내에서 와류를 형성하여 팽윤된 셀룰로오스에 원심력, 충격력 및 전단력을 부여하는 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치를 개시한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류
D21B 1/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2022072100
과제번호	20220721
부처명	행정안전부
과제관리(전문)기관명	(재)전북바이오융합산업진흥원
연구사업명	지역균형 뉴딜사업
연구과제명	(제5세부) 케나프 셀룰로오스의 나노셀룰로오스화 공정 및 바이오플라스틱 복합소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	모빅신소재기술
연구기간	2021.07.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 원료, 초순수 및 승화성 물질이 첨가되고, 상기 셀룰로오스 원료를 가압하여 셀룰로오스의 팽윤을 가속화하는 가압부;

고정자 및 회전자를 포함하고, 상기 가압부에서 배출되는 셀룰로오스 원료를 분쇄 및 분산하여 소섬유화하는 분쇄부; 및

상기 분쇄부에서 소섬유화된 셀룰로오스 원료를 고압에 의한 충돌력과 전단력 및 공동현상으로 분쇄 및 분산하는 균질화부를 포함하고,

상기 가압부는 셀룰로오스 원료에 전단력을 부여하는 와류 형성부를 포함하고,

상기 와류 형성부는 상기 가압부 내에서 와류를 형성하여 팽윤된 셀룰로오스에 원심력, 충격력 및 전단력을 부여하고,

상호 대향하는 상기 회전자의 상면과 상기 고정자의 하면은 평면을 가지고,

상기 고정자는,

원판 형상을 갖는 고정 몸체, 상기 고정 몸체의 중심에 관통된 투입홀 및 상기 고정 몸체의 하면에 오목하게 함몰되어 상기 투입홀과 상기 고정 몸체의 외주면을 연결하는 유로를 포함하는 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 회전자는 회전축에 연결되며 원판 형상을 갖는 회전 몸체, 상기 회전 몸체의 상면에 오목하게 함몰된 오목부를 포함하고,

상기 오목부는 중심 오목부와 외측 오목부를 포함하고,

상기 중심 오목부는 상기 회전 몸체의 중심에 배치되고,

상기 외측 오목부는 상기 중심 오목부에서 상기 회전 몸체의 외주면 측으로 연결된 복수의 유로 및 상기 복수의 유로 사이 마다 배치된 복수의 확장 오목부를 포함하고,

상기 고정자는 상기 중심 오목부의 위치에 대응되는 투입홀을 포함하고,

상기 회전축은 상기 회전자의 상기 회전 몸체의 하면에 연결되고,

상기 회전축, 상기 중심 오목부 및 상기 투입홀 각각의 중심은 동일 선상에 위치하는 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치.

청구항 3

제2항에 있어서,

복수의 상기 확장 오목부 각각은,

'V'자 형상의 홈으로 형성되며, 상기 회전 몸체의 상면에서 외주면측으로 골을 형성하는 꺾임영역과 상기 꺾임영역의 양측으로 확장되는 날개영역을 포함하는 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 회전자는 회전축에 연결되며 원판 형상을 갖는 회전 몸체, 상기 회전 몸체의 상면에 오목하게 함몰된 오목부를 포함하고,

상기 오목부는 중심 오목부와 외측 오목부를 포함하고,

상기 중심 오목부는 상기 회전 몸체의 중심에 배치되고,

상기 외측 오목부는 상기 중심 오목부의 외측을 에워싸며 중심 오목부와 단차를 갖는 단차 형성부, 상기 단차 형성부에서 외측으로 연장된 복수의 유로, 상기 복수의 유로를 원주방향으로 연결하는 원형 유로를 포함하는 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치.

청구항 5

A) 가압부에서, 셀룰로오스 원료와 초순수를 혼합하는 과정에 승화성 물질을 첨가하여, 상기 셀룰로오스 원료를 팽윤시키고, 원심력, 충격력 및 전단력을 통해 팽윤된 상기 셀룰로오스 원료를 분쇄 및 분산하는 단계;

B) 분쇄 및 분산된 상기 셀룰로오스 원료를 고정자와 회전자를 포함하는 분쇄부에서, 소섬유화하는 단계; 및

C) 소섬유화된 상기 셀룰로오스 원료로부터 물리적 공정을 통해 셀룰로오스 미세섬유로 분산 및 균질화하는 단계를 포함하고,

상호 대향하는 상기 회전자의 상면과 상기 고정자의 하면은 평면을 가지고,

상기 고정자는,

원판 형상을 갖는 고정 몸체, 상기 고정 몸체의 중심에 관통된 투입홀 및 상기 고정 몸체의 하면에 오목하게 함몰되어 상기 투입홀과 상기 고정 몸체의 외주면을 연결하는 유로를 포함하는 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 C) 단계에서,

상기 물리적 공정은 소섬유화된 셀룰로오스 원료가 고압균질기의 고압에 의한 충돌력과 전단력 및 공동현상으로 분쇄 및 분산되어 균질화 되는 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 A) 단계 및 B) 단계는 1℃ 내지 10℃에서 수행되고,

상기 C) 단계는 5℃ 내지 15℃에서 수행되는 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 회전자는 회전축에 연결되며 원판 형상을 갖는 회전 몸체, 상기 회전 몸체의 상면에 오목하게 함몰된 오목부를 포함하고,

상기 오목부는 중심 오목부와 외측 오목부를 포함하고,

상기 중심 오목부는 상기 회전 몸체의 중심에 배치되고,

상기 외측 오목부는 상기 중심 오목부에서 상기 회전 몸체의 외주면 측으로 연결된 복수의 유로 및 상기 복수의 유로 사이 마다 배치된 복수의 확장 오목부를 포함하고,
 상기 고정자는 상기 중심 오목부의 위치에 대응되는 투입홀을 포함하고,
 상기 회전축은 상기 회전자의 상기 회전 몸체의 하면에 연결되고,
 상기 회전축, 상기 중심 오목부 및 상기 투입홀 각각의 중심은 동일 선상에 위치하는 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
 복수의 상기 확장 오목부 각각은 'V'자 형상으로 형성되며, 상기 회전 몸체의 상면에서 외주면측으로 골을 형성하는 꺾임영역과 꺾임영역의 양측으로 확장되는 날개영역을 포함하는 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,
 상기 회전자는 회전축에 연결되며 원판 형상을 갖는 회전 몸체, 상기 회전 몸체의 상면에 오목하게 함몰된 오목부를 포함하고,
 상기 오목부는 중심 오목부와 외측 오목부를 포함하고,
 상기 중심 오목부는 상기 회전 몸체의 중심에 배치되고,
 상기 외측 오목부는 상기 중심 오목부의 외측을 에워싸며 중심 오목부와 단차를 갖는 단차 형성부, 상기 단차 형성부에서 외측으로 연장된 복수의 유로, 상기 복수의 유로를 원주방향으로 연결하는 원형 유로를 포함하는 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치 및 이를 이용한 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법에 관한 것이며, 구체적으로 친환경적이며 경제적인 공법으로 바이오매스 유래 셀룰로오스를 나노 섬유화하는 제조공정 및 이의 제조장치에 관한 것이다.
- [0002] 이 성과는 행정안전부 및 전라북도의 지역균형 뉴딜사업 재원으로 (재)전북바이오융합산업진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임

배경 기술

- [0004] 나노기술(NT: nanotechnology)이란, 나노 크기 입자의 재료가 가진 특유의 특성을 이용하여 원하는 특성을 얻는 기술이다. 종래의 화석연료를 바탕으로 하는 고분자 화합물의 환경적인 문제점을 해결하기 위하여, 나노기술의 연구와 함께 친환경적인 고분자에 대한 관심이 높아지고 있다. 친환경적인 고분자의 대표적이 예시로서 셀룰로오스에 대한 관심이 꾸준히 증가하고 있다.
- [0005] 셀룰로오스는 자연계에 존재하는 가장 많은 고분자물질 중 하나이다. 따라서, 셀룰로오스는 공급의 관점에서 이 점을 가지며, 재생산 또한 가능하다. 더하여, 셀룰로오스는 원유로부터 합성되는 고분자 화합물에 비하여 생물학적 분해가 용이하다는 특징점을 가진다.
- [0006] 셀룰로오스는 β-(1-4) 결합으로 연결된 두 개의 글루코오스, 즉 셀로비오스 (cellobiose)의 연속된 결합으로 이루어져 있으며 결합의 수를 중합도 (Degree of polymerization, DP)로 표기하는데 자연계에서 목재의 경우 약 10,000 정도이고 면의 경우 15,000 정도이다. 중합도는 셀룰로오스 체인의 길이와 관련이 있으며 이러한 셀룰로오스 체인이 모여 세포벽 내에서 하나의 구조체를 이루는데 이를 마이크로피브릴 (Microfibril)이라고 한다. 마

이크로피브릴은 물리적 또는 화학적으로 단리 시킬 수 있는 최소단위의 셀룰로오스 나노물질로써, 폭은 약 4-5nm이다. 나노셀룰로오스는 직경 혹은 길이가 nm인 것의 총칭이며, 통상 CNF(Cellulose Nanofiber), MFC(Microfibrillated Cellulose)로 불리운다.

[0007] 마이크로피브릴들은 축 방향을 기준으로 나선형으로 배열 및 균집하여 마이크로피브릴 다발을 구성하는데 이러한 마이크로피브릴 사이 또는, 체인의 일부가 비 결정영역으로 되어 있다.

[0008] 한편, 셀룰로오스 원료를 단리(短籬)하는 방법은 크게 화학적 공정, 생물학적 공정, 및 물리적 공정으로 구분된다. 화학적 공정은 산 촉매 등을 부가하여 셀룰로오스 고분자를 구성하는 글리코시드 결합(Glycosidic bond)을 화학적으로 해리 시키는 공정을 통칭하는 개념이다. 셀룰로오스가 산에 의해 가수분해될 때, 상술한 바와 같은 비결정영역이 결정영역에 비해 가수분해되는 속도가 빠르기 때문에 적절한 조건으로 셀룰로오스를 가수분해하면 주로 결정영역으로 이루어진 휘스커 형태의 셀룰로오스 나노결정체를 얻을 수 있다. 이러한 셀룰로오스 나노결정체는 결점이 없고, 약 150 GPa 정도의 탄성계수를 가지며, 내산성이 뛰어나기 때문에 복합재료, 의공학용 복합소재 등으로 활용될 수 있다.

[0009] 다만, 화학적 공정에서는 셀룰로오스 원료 등의 수분산성 개선 등을 목적으로 하여, 통상적으로 황산과 같은 강산 촉매가 사용된다. 공정상의 위험성, 가수분해 후 분리 및 세척의 어려움, 폐수처리에 따른 환경적인 문제 등이 대량생산의 제한조건이 될 수 있다. 더하여, 가수분해 과정에서 셀룰로오스 나노결정체의 표면에 황산기가 치환될 수 있으며, 상기 황산기는 셀룰로오스 섬유의 물성 저하를 초래할 수 있다.

[0010] 한편, 생물학적 공정은 셀룰로오스의 글리코시드 결합을 분해할 수 있는 박테리아를 사용하는 방식이다. 생물학적 공정은 박테리아에 의하여, 셀룰로오스가 균일하게 분해되어 바텀-업(bottom-up) 방식으로 셀룰로오스 미세섬유를 제조하는 것이 특히 용이하다는 장점이 있다. 다만, 박테리아의 배양 및 유지에 소모되는 비용이 상당하고, 수율이 높지 않아 공업적인 생산이 제한된다는 한계점이 있다.

[0011] 화학적 공정 및 생물학적 공정과 달리, 물리적 공정은 셀룰로오스에 외력을 투사하여 셀룰로오스의 단리를 유도하는 공정을 통칭하는 개념이다. 물리적 공정의 예시로서, 고강도 초음파 처리, grinder 처리, 고압 homogenizer 처리 등이 있다. 물리적 공정은 다른 공정에 비하여 공정 자체가 단순하며, α-아노머의 형성이 제한적이고 셀룰로오스 미세섬유에 결정질과 비결정질이 비교적 균일하게 포함되어 개선된 물성을 가진다는 특징이 있다.

[0012] 다만, 종래의 물리적 공정은 1 톤의 셀룰로오스 미세섬유 제조 시에 약 70,000KWh 내외의 에너지가 소모된다는 결정적인 한계점을 가지고 있었다. 가령, 고압균질기의 사용 시 상기 에너지 소모는 3,000 bar의 압력조건으로 구현될 수 있고, 균질화의 과정에서 순간적으로 발생하는 열은 250℃(가령, 한국등록특허 제 10-1992492호는 270℃의 온도조건을 요구한다)을 초과할 수 있다. 특히, 균질화가 250 ℃이상의 고온조건에서 수행될 경우, 셀룰로오스 원료의 불필요한 탄화가 발생할 수 있다.

[0013] 따라서, 종래, 물리적 공정의 한계점을 개선하기 위하여, 화학적 전처리 이후에 물리적 공정을 수행하는 방식, 생물학적 전처리 이후에 물리적 공정을 수행하는 방식 등이 제시된 바 있다. 다만, 상술한 바와 같은 방식은 화학적 공정 또는 생물학적 공정 특유의 한계점과 물리적 공정의 한계점이 동시에 발현될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 바이오매스 유래 셀룰로오스를 나노 섬유화하는 공정을 친환경적이며 경제적인 공법으로 실행하고 제조물의 물성을 향상시키는 것이 가능한 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치 및 이를 이용한 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명의 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치는 셀룰로오스 원료, 초순수 및 승화성 물질이 첨가되고, 상기 셀룰로오스 원료를 가압하여 셀룰로오스의 팽윤을 가속화하는 가압부; 고정자 및 회전자를

포함하고, 상기 가압부에서 배출되는 셀룰로오스 원료를 분쇄 및 분산하여 소섬유화하는 분쇄부; 및 상기 분쇄부에서 소섬유화된 셀룰로오스 원료를 고압에 의한 충돌력과 전단력 및 공동현상으로 분쇄 및 분산하는 균질화부를 포함하고, 상기 가압부는 셀룰로오스 원료에 전단력을 부여하는 와류 형성부를 포함하고, 상기 와류 형성부는 상기 가압부 내에서 와류를 형성하여 팽윤된 셀룰로오스에 원심력, 충격력 및 전단력을 부여할 수 있다.

[0019] 또한, 상기 회전자는 회전축에 연결되며 원판 형상을 갖는 회전 몸체, 상기 회전 몸체의 상면에 오목하게 함몰된 오목부를 포함하고, 상기 오목부는 중심 오목부와 외측 오목부를 포함하고, 상기 중심 오목부 상기 회전 몸체의 중심에 배치되고, 상기 외측 오목부는 상기 중심 오목부에서 상기 회전 몸체의 외주면 측으로 연결된 복수의 유로 및 상기 복수의 유로 사이 마다 배치된 복수의 확장 오목부를 포함할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 회전 몸체는 상기 고정자에 대항하는 일면이 평면을 이룰 수 있다.

[0021] 또한, 상기 회전자는 회전축에 연결되며 원판 형상을 갖는 회전 몸체, 상기 회전 몸체의 상면에 오목하게 함몰된 오목부를 포함하고, 상기 오목부는 중심 오목부와 외측 오목부를 포함하고, 상기 중심 오목부는 상기 회전 몸체의 중심에 배치되고, 상기 외측 오목부는 상기 중심 오목부의 외측을 에워싸며 중심 오목부와 단차를 갖는 단차 형성부, 상기 단차 형성부에서 외측으로 연장된 복수의 유로, 상기 복수의 유로를 원주방향으로 연결하는 원형 유로를 포함할 수 있다.

[0022] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조 방법은 A) 가압부에서, 셀룰로오스 원료와 초순수를 혼합하는 과정에 승화성 물질을 첨가하여, 상기 셀룰로오스 원료를 팽윤시키고, 원심력, 충격력 및 전단력을 통해 팽윤된 상기 셀룰로오스 원료를 분쇄 및 분산하는 단계; B) 분쇄 및 분산된 상기 셀룰로오스 원료를 고정자와 회전자를 포함하는 분쇄부에서, 소섬유화하는 단계; 및 C) 소섬유화된 상기 셀룰로오스 원료로부터 물리적 공정을 통해 셀룰로오스 미세섬유로 분산 및 균질화하는 단계를 포함할 수 있다.

[0023] 또한, 상기 C) 단계에서, 상기 물리적 공정은 소섬유화된 셀룰로오스 원료가 고압균질기의 고압에 의한 충돌력과 전단력 및 공동현상으로 분쇄 및 분산되어 균질화 될 수 있다.

[0024] 또한, 상기 A) 단계 및 B) 단계는 1℃ 내지 10℃에서 수행되고, 상기 C) 단계는 5℃ 내지 15℃에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 실시예에 따르면, 바이오매스 유래 셀룰로오스를 나노 섬유화하는 공정을 친환경적이며 경제적인 방법으로 실행하고 제조물의 물성을 향상시키는 것이 가능하다.

[0027] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법을 나타낸 흐름도이고,
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조장치를 개략적으로 나타낸 블럭도이고,
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조 방법 중 미세분말로 가공한 케나프를 Bleaching공정을 통해 리그닌과 헤미셀룰로오스를 제거하여 정제한 고순도 셀룰로오스를 나타내고,
- 도 4 내지 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치 중 고정자와 회전자를 포함하는 콜로이드밀을 설명하기 위한 도면이고,
- 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치 중 회전자의 형상을 나타낸 평면도이고,
- 도 8은 종래의 콜로이드밀을 나타낸 단면도이고,
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법에 의해 제조된 셀룰로오스 미세섬유의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.
- [0031] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법을 나타낸 흐름도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조장치를 개략적으로 나타낸 블록도이다.
- [0033] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법은 셀룰로오스 원료를 팽윤시키는 단계(S10), 셀룰로오스 원료를 분쇄 및 분산하는 단계(S20) 및 셀룰로오스 미세섬유로 분산 및 균질화 하는 단계(S30)를 포함할 수 있다.
- [0034] 또한, 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조장치(100)는 가압부(110), 분쇄부(120) 및 균질화부(130)를 포함할 수 있다.
- [0035] 셀룰로오스 원료를 팽윤시키는 단계(S10)에서는 가압부(110)에 셀룰로오스 원료와 팽윤제가 혼합되어, 셀룰로오스 원료를 팽윤시킬 수 있다.
- [0036] 여기서, 도 3을 참조하면 본 발명에서는 케나프를 셀룰로오스 원료로 사용한 것에 대해 구체적으로 설명하며, 이에 제한되는 것이 아니며 "셀룰로오스 원료"는 하기의 물질들을 포함할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니며, 당해 기술분야의 통상의 기술자는 그 목적에 비추어 자유로이 취사선택할 수 있다. 예시적으로, 결정질 셀룰로오스(microcrystalline cellulose), 미생물 셀룰로오스(microbial cellulose), 해양 또는 다른 무척추동물로부터 유도된 셀룰로오스, 기계적으로 생산된 목재 펄프, 화학 (용해) 펄프, 천연의 바이오매스(native biomass: 식물 섬유, 줄기 또는 겉껍질의 형태로) 및 타이어코드 등과 같은 셀룰로오스상 인조 섬유 및 머서화 셀룰로오스(mercerised cellulose) 등과 같은 다른 셀룰로오스 II 공급원(cellulose II sources)을 고려할 수 있다.
- [0037] 구체적으로, 바람직한 셀룰로오스 원료로서, 목재 펄프로부터 유래되는 셀룰로오스 섬유, 또는 셀룰로오스성 바이오매스 섬유를 고려할 수 있다. 목재 펄프의 예시로서, 분쇄 목재로부터 얻어지는 섬유, 재생 또는 2차 목재 펄프로부터 얻어지는 섬유를 고려할 수 있다. 연재 또는 경제의 사용이 모두 허용된다. 다만, 목재 펄프의 표백 여하는 핵심적인 사항이 아닌 것으로 판단된다.
- [0038] 더하여, 본 발명의 기술 수단과 모순되지 않는 범위 하에서, 상기 셀룰로오스 원료는 유도체를 포함한다. 본 발명의 셀룰로오스 유도체의 예시로서, 가령, 카르복실화 유도체, 산화 유도체, 에스테르화 유도체 등을 고려할 수 있다. 한편, 본 발명의 셀룰로오스 원료는 분말형태로 제공될 수 있다.
- [0039] 한편, "팽윤제"는 셀룰로오스 원료의 내부에 존재하는 결정 사이의 상호작용을 와해하거나, 결정 내의 결합 중 일부 이상을 헤리시키는 작용을 하거나, 결정 사이의 상호작용 및 결정 내의 결합 중 최소한 일부의 와해를 모두 수행하는 물질을 총칭한다. 즉, 본 발명의 실시예 있어서, 팽윤제의 사용은 셀룰로오스 원료의 완전한 용매화를 의미하는 것은 아니다.
- [0040] 한편, 본 발명은 후술하는 바와 같이 온도조건을 한정하고 있다. 또한, 본 발명의 실시예 있어서, 특히 팽윤제는 정제수(Deionized water)인 것이 바람직하다. 가령, 팽윤제인 정제수의 응고는 셀룰로오스 원료의 불균일한 단리를 유도할 수 있으므로 제한될 필요가 있다.
- [0041] 한편, 셀룰로오스 원료의 분자량은 120,000 내지 160,000이고, 입자 크기는 10 μm 내지 30 μm인 것이 바람직하며, 셀룰로오스 원료와 정제수는 2.0 : 98.0 중량 비율로 배합될 수 있다.
- [0042] 한편, 셀룰로오스 원료를 팽윤시키는 단계(S10)는 1 °C 이상 내지 10 °C이하의 온도조건에서 수행되는 것이 바람직하다. 가령, 1 °C미만의 온도조건에서 수행될 경우, 팽윤제인 정제수가 응고될 수 있고, 반대로, 10 °C이하의 온도조건에서 수행될 시, 글리코시드 결합의 가수분해가 사실상 제한된다는 장점을 향유할 수 있게 된다.
- [0043] 특히, 대략 4 °C의 온도조건에서 팽윤제인 정제수의 단위 몰 당 부피가 최소화되어, 셀룰로오스 원료에 가장 많

은 수의 물 분자가 침투될 수 있다. 그 결과, 후술하는 승화성 물질의 첨가단계에서 셀룰로오스 원료에 침투된 증류수의 탈수가 최대화될 수 있고, 더욱 균일하게 셀룰로오스 원료의 분쇄가 가능해진다.

- [0044] 셀룰로오스 원료를 팽윤시키는 단계(S10)는 비활성 물질인 드라이아이스, 액화질소 등의 승화성 물질이 물과 접촉하여 승화 혹은 기화함에 따라 부피가 급격히 팽창하는 원리를 이용하여 저에너지를 사용한 예비 해섬을 실현하는 단계로 정의될 수 있다.
- [0045] 여기서, "저에너지"는 당해 기술분야의 선행기술들과 대비하여 유의미하게 적은 에너지의 투사만으로도 전체 또는 일부 공정이 유효하게 진행되는 것을 의미한다. 본 발명이 기초하고 있는 물리적 처리법 혹은 물리적 해리 및 추출법의 영역에서는, 통상적으로 셀룰로오스 원료를 단리 혹은 해리 및 추출하기 위해서는 20 KJ/mol 정도의 에너지가 소모된다. 따라서, 저에너지 공법으로서 본 발명의 제조방법은 20 KJ/mol 정도의 에너지를 저온에서 손실 없이 효과적으로 공급하여 구현될 수 있는 것으로 정의될 수 있다.
- [0046] 여기서, 승화성 물질은 드라이아이스, 액체 질소, 액체 헬륨, 액체 네온, 액체 아르곤으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 각 셀룰로오스 원료의 분쇄방법에 있어서, 승화성 물질은 수급 및 보관 용이성의 관점에서 드라이아이스인 것이 더욱 바람직하다.
- [0047] 이하, 승화성 물질로서 드라이아이스를 기준으로 서술한다. 다만, 이와 같은 서술이 본 발명의 승화성 물질이 반드시 드라이아이스인 것을 의미하는 것은 아니다.
- [0048] 한편, 가압부(110)는 내부에서 와류를 형성하여 팽윤된 셀룰로오스에 원심력, 충격력 및 전단력을 부여하는 와류 형성부(미도시)를 포함할 수 있다.
- [0049] 여기서, 와류 형성부는 호모게나이저, 와류믹서 등으로 구성될 수 있으며, 500 rpm 이상 내지 10,000 rpm 이하의 회전속도로 셀룰로오스 원료와 정제수 및 드라이아이스를 혼합하며 가압부(110)의 내부에서 와류를 형성하여 팽윤된 셀룰로오스에 원심력, 충격력 및 전단력을 부여할 수 있다. 다만, 통상의 기술자는 셀룰로오스 원료의 특성 및 팽윤제의 온도, 드라이아이스의 첨가량 등을 고려하여, 팽윤제가 침투된 셀룰로오스 원료와 드라이아이스가 적절히 혼합될 수 있도록 회전속도를 조절할 수 있다.
- [0050] 한편, 가압부(110)는 내부에 위치한 셀룰로오스 원료(특히, 팽윤제가 흡수된 형태)와 드라이아이스를 혼합한다. 가압부(110)의 회전속도는 500 rpm 내지 10,000 rpm 사이일 수 있다. 회전속도가 500 rpm 미만일 경우, 셀룰로오스 원료와 드라이아이스의 균일한 혼합이 이루어지지 않을 수 있다. 반대로 회전속도가 10,000 rpm 이상일 경우, 100℃이하의 온도조건을 유지하기 위하여 과량의 드라이아이스를 첨가되어야 하며, 시간당 셀룰로오스 미세섬유의 수율이 유의미하게 감소할 수 있다.
- [0051] 한편, 가압부(110)는 압력제어부(미도시)를 포함할 수 있다. 압력제어부는 승화성 물질이 셀룰로오스 원료와 접촉하면서 발생하게 되는 팽창압을 제어하는 역할을 수행한다. 특히, 압력제어부는 팽창압의 유출을 제한하는 용기, 용기의 일면에 설치되어 압력을 일정하게 유지하는 노즐을 포함할 수 있다. 노즐은 승화된 물질(기화된 물질)을 일부 또는 전부를 내부에서 외부로 배출할 수 있다.
- [0052] 한편, 가압부(110)는 승화성 물질의 저장 및 방출이 가능한 저장기를 더 포함할 수 있다. 저장기에는 승화성 물질이 위치할 수 있으며, 저장기는 교반기 방향으로의 개폐가 가능하다. 특히, 가압부(110)가 밀폐된 후에, 저장기의 내부에 위치하던 승화성 물질이 교반기의 내부로 투하될 수 있다. 그 결과, 승화성 물질의 승화 또는 기화에 따른 외부유출이 제한되어 균질화부 내부의 고압조건이 효과적으로 구현될 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 3 내지 5bar의 압력에 간섭 받지 않고 100리터 용량의 물을 와류를 형성하며 고속회전 할 수 있는 호모게나이저가 장착된 압력용기에 1단계에서 준비된 케나프 셀룰로오스와 초순수를 투입 후 드라이아이스 1~3kg을 투입한다.
- [0054] 가압부(110) 내부에서 처리되는 현탁액의 온도는 드라이아이스로 인해 5℃이하로 유지하게 되며 회전자와 고정자의 간극이 50 μm인 호모게나이저를 6,000 rpm으로 아지테이터는 30 rpm으로 하여 1시간 동안 예비 해섬을 진행한다. 여기서, 호모게나이저의 tip speed는 18.85m/s일 수 있다. (tip speed : shear stress와 impact power 결정됨)
- [0055] 한편, 셀룰로오스 원료에 접촉한 드라이아이스는 급격히 열을 흡수하며 승화된다. 승화에 의하여, 드라이아이스는 부피가 800배 이상 증가하며 셀룰로오스 원료에 강한 팽창압을 가하게 된다. 또한, 통상적으로 고속회전에 의하여 발생하는 열을 승화과정에서 흡수하여, 본 발명의 셀룰로오스 미세섬유 제조장치 내부의 온도는 10℃이

하로 유지할 수 있게 된다.

- [0056] 이는, 본 발명의 단계(S10)가 저온-고압 조건에서 수행되는 것을 의미한다. 특히, 저온조건에서 셀룰로오스 원료의 분쇄를 가능하게 함으로써, 본 발명의 셀룰로오스 원료의 분쇄과정은 셀룰로오스 원료의 불필요한 탄화 및 재결정화, α -아노머의 형성 등을 최소화할 수 있다.
- [0057] 또한, 셀룰로오스 원료에 흡수된 정제수는 고속으로 탈수되면서 셀룰로오스 원료의 결정간 상호작용 등을 와해하고, 셀룰로오스 섬유 사이의 결합 혹은 셀룰로오스 섬유 내부의 결합을 분리시킨다. 그 결과, 셀룰로오스 원료가 단리된다. 특히, 정제수가 셀룰로오스 원료에 충분히 침투된 경우에는, 셀룰로오스 원료의 균일한 단리를 기대할 수 있다.
- [0058] 셀룰로오스 원료를 분쇄 및 분산하는 단계(S20)에서는 "분쇄 및 분산"이란 셀룰로오스 원료를 단리하는 것으로 정의될 수 있다. 특히, 본 발명의 분쇄 방법이란, 고분자 화합물 내부의 결합(즉, 글리코시드 결합)의 해리가 아닌, 주로 셀룰로오스 고분자 사이의 결합 및 상호작용이 해리 및 완화되는 것을 의미한다. 한편, 본 발명의 분쇄 및 분산하는 방법은 주로 물리적 공정(즉, 외력의 부과)에 의해 수행되는 것으로 이해될 수 있다.
- [0059] 한편, 본 발명의 셀룰로오스 원료의 분쇄 과정은 저온-고압조건에서 수행된다. 특히, 셀룰로오스 원료와 균일하게 혼합된 드라이아이스의 승화에 의하여 구현된다. 드라이아이스의 승화는 셀룰로오스 원료에 일 방향 이상에서 전단력, 충격력 등이 가해지는 원인이 된다. 그 결과, 셀룰로오스 원료의 분쇄가 더욱 조밀하게 이루어지며, 분쇄된 셀룰로오스 원료의 직경 및 두께 등이 더욱 균일하게 감소할 수 있다. 즉, 셀룰로오스 원료의 균질화가 이루어지는 것으로 이해될 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명의 각 셀룰로오스 원료의 분쇄방법에 있어서, 단계(S10)와 단계(S20)는 1 ℃ 이상 내지 100 ℃ 이하의 온도조건에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 1 ℃ 미만의 온도조건에서 수행될 경우, 팽윤제인 정제수가 응고될 수 있다. 반대로, 100 ℃ 초과의 온도조건에서 수행될 경우, 글리코시드 결합의 불필요한 가수분해가 유의미하게 발생할 수 있다. 그 결과, α -아노머의 형성에 의한 셀룰로오스 미세섬유의 물성 저하가 초래될 수 있다.
- [0061] 상술한 바와 같은 문제점을 최소화한다는 관점에서, 단계(S10)와 단계(S20)는 1 ℃ 이상 내지 50 ℃ 이하의 온도조건에서 수행되는 것이 바람직하고, 1 ℃ 이상 내지 20 ℃ 이하의 온도조건에서 수행되는 것이 더욱 바람직하며, 1 ℃ 이상 내지 10 ℃ 이하의 온도조건에서 수행되는 것이 가장 바람직하다. 특히, 10 ℃ 이하의 온도조건에서 수행될 시, 글리코시드 결합의 가수분해가 사실상 제한된다는 장점을 향유할 수 있게 된다.
- [0062] 한편, 본 발명의 셀룰로오스 원료의 분쇄 방법, 더욱 정확히는 승화성 물질(드라이아이스)의 사용을 통하여 비로소 10 ℃ 이하의 저온 조건에서 셀룰로오스 원료의 균일한 분쇄가 가능하다는 점에 주의할 필요가 있다. 즉, 본 발명의 셀룰로오스 원료의 분쇄방법이 100 ℃ 이하의 온도 조건에서 수행된다는 것은 상술한 바와 같은 추가적인 이점을 제공하기도 하지만, 저온에서 수행될 수 있다는 그 자체가 바로 본 발명의 일 특징점이라는 것을 간과하여서는 안 된다.
- [0063] 구체적으로 셀룰로오스를 분쇄 및 분산하는 단계(S20)에서는 분쇄부(120)의 회전자는 고속으로 회전하며 분쇄된 셀룰로오스 원료에 추가적으로 원심력과 충격력 및 전단력을 유발한다. 그 결과, 분쇄된 셀룰로오스 원료가 일차적으로 미세(소)섬유화 될 수 있다.
- [0064] 도 4 내지 도 6을 참조하면, 분쇄부(120)에는 동일한 축상으로 설치된 적어도 두 개의 부재(가령, 상면과 하면, 혹은 좌면과 우면)가 포함될 수 있다. 가령, 하나의 부재는 고정되고(고정자) 그리고 다른 하나는 고속으로 회전된다(회전자).
- [0065] 한편, 도시하지 않았지만, 가압부(110)에서 팽윤된 셀룰로오스 원료는 이송부(미도시)를 사용하여, 분쇄부(120)에 투입할 수 있다.
- [0066] 이송부(미도시)는 휠이 달린 용기로 구성될 수 있다. 기존과 같이 배관을 사용하여 이송할 경우 나노셀룰로오스가 모두 이송되지 못하고 배관에 남아 로스가 될 수 있고, 배관에 의한 역류 가능성도 있다. 또한, 배관 내 이물질로 오염이 될 경우 확인 및 세척이 어려울 수 있다.
- [0067] 이동형 용기를 사용할 경우, 로스 없이 총 양을 이송할 수 있고, 나노셀룰로오스에 외부 이물질로 인한 오염을 즉각 확인 가능하며 세척이 용이하다.
- [0068] 구체적으로, 도 4 내지 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 분쇄부(콜로이드밀)(1000)는 회전자(1200)

및 고정자(1300)를 포함하고, 회전자(1200) 및 고정자(1300) 각각의 외면에는 미세한 요철이 형성될 수 있다.

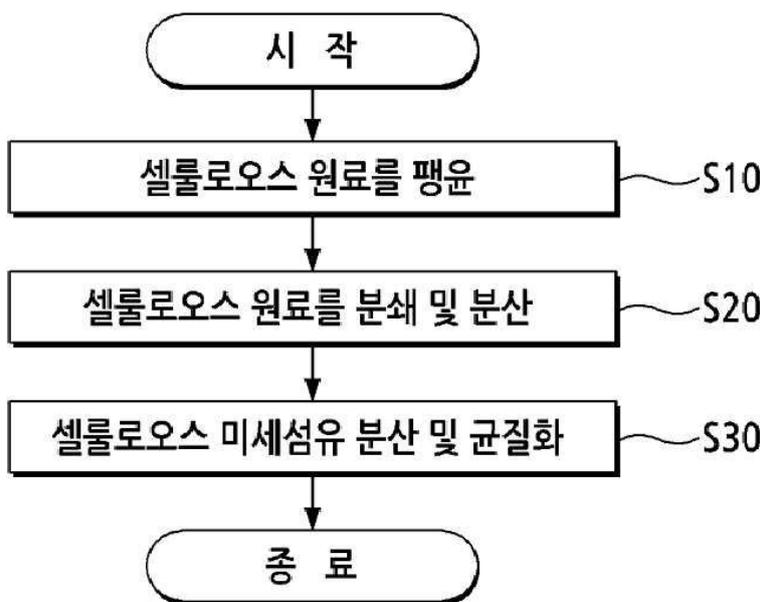
- [0069] 회전자(1200)는 회전축(1100)에 연결되며 원판 형상을 갖는 회전 몸체(1210), 회전 몸체(1210)의 상면에 오목하게 함몰된 오목부(1220, 1230)를 포함할 수 있다.
- [0070] 회전 몸체(1210)는 상면이 평면을 이루는 것이 바람직하다.
- [0071] 오목부(1220, 1230)는 중심 오목부(1220)와 외측 오목부(1230)를 포함할 수 있다.
- [0072] 중심 오목부(1220)는 고정자(1300)의 투입홀(1320)에 위치가 대응되도록 회전 몸체(1210)의 중심에 형성될 수 있다.
- [0073] 외측 오목부(1230)는 중심 오목부(1220)에서 회전 몸체(1210)의 외주면 측으로 연결된 복수의 유로(1231) 및 복수의 유로(1231) 사이 마다 배치된 복수의 확장 오목부(1232)를 포함할 수 있다.
- [0074] 복수의 확장 오목부(1232) 각각은 중심 오목부(1220)와 거리가 멀수록 상대적으로 차지하는 면적이 클 수 있다.
- [0075] 여기서, 확장 오목부(1232) 각각은 'V'자 형상으로 형성되며, 회전 몸체(1210)의 상면에서 외주면측으로 골을 형성하는 꺾임영역(1232a)과 꺾임영역(1232a)의 양측으로 확장되는 날개영역(1232b)을 포함할 수 있다.
- [0076] 고정자(1300)는 원판 형상을 갖는 고정 몸체(1310), 고정 몸체(1310)의 중심에 관통된 투입홀(1320) 및 고정 몸체(1310)의 하면에 오목하게 함몰되어 투입홀(1320)과 고정 몸체(1310)의 외주면을 연결하는 유로(1330)를 포함할 수 있다.
- [0077] 여기서, 고정 몸체(1310)는 하면이 평면을 이루고, 회전 몸체(1210)와 평행을 이루는 것이 바람직하다.
- [0078] 여기서, 본 발명의 실시예에 따른 분쇄부(1000)는 투입되는 셀룰로오스가 중심에 체류없이 분쇄되어 토출되도록 복수의 유로(1230, 1330)를 설계하였다. 이러한 유로(1230, 1330)를 설계함으로써 셀룰로오스의 체류가 없어 분쇄 시간이 적게 소요되며, 열의 발생이 적으며, 분쇄부(1000)에 데미지를 주지 않아 냉각 효과도 높일 수 있다.
- [0079] 동일 축 상에서 회전자(1200) 및 고정자(1300)는 간격이 0 내지 20 μm (0 미포함) 사이로 설치되는 것이 바람직하며, 마찰에 의한 고열과 내부에서의 체류현상을 개선하기 위해 탄화규소(SiC) 디스크로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0080] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조 장치 중 회전자의 형상을 나타낸 평면도이다.
- [0081] 도 7을 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 회전자(2200)는 회전축에 연결되며 원판 형상을 갖는 회전 몸체(2210), 회전 몸체(2210)의 상면에 오목하게 함몰된 오목부(2220, 2230)를 포함할 수 있다.
- [0082] 회전 몸체(2210)는 상면이 평면을 이루는 것이 바람직하다.
- [0083] 오목부(2220, 2230)는 중심 오목부(2220)와 외측 오목부(2230)를 포함할 수 있다.
- [0084] 중심 오목부(2220)는 회전 몸체(2210)의 중심에 형성될 수 있다.
- [0085] 외측 오목부(2230)는 중심 오목부(2220)의 외측을 에워싸며 중심 오목부(2220)와 단차를 갖는 단차 형성부(2231), 단차 형성부(2231)에서 외측으로 연장된 복수의 유로(2232), 복수의 유로(2232)를 원주방향으로 연결하는 원형 유로(2233)를 포함할 수 있다.
- [0086] 유로(2232)는 복수의 'W'자가 원주를 따라 이어진 형상으로 형성되며, 회전 몸체(2210)의 대부분의 영역을 연결할 수 있다.
- [0087] 원형 유로(2233)는 원주방향에서 복수의 유로(2232)를 연결하며, 회전 몸체(2210)의 중점을 중심으로 하는 원형상으로 형성될 수 있다.
- [0088] 이러한 유로(2230)를 설계함으로써 셀룰로오스의 체류가 없어 분쇄 시간이 적게 소요되며, 열의 발생이 적으며, 분쇄부에 데미지를 주지 않아 냉각 효과도 높일 수 있다.
- [0090] 도 8은 종래의 콜로이드밀을 나타낸 단면도이다. 한편, 도 8을 참조하면, 종래의 콜로이드밀을 회전자(10)와 고정자(20)는 서로 대향하여 배치되나, 회전자(10)의 회전 몸체(11)의 상면에 반구 형상의 오목부(12)가 형성되고, 고정자(20)의 고정 몸체(21)의 하면에 반구 형상의 오목부(22)가 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0091] 즉, 종래의 콜로이드밀은 오목부(12, 22)가 생성하는 공간이 구형 또는 타원구형을 이루어, 중앙부에 셀룰로오

스의 체류로 인한 병목 현상이 증가하여, 분쇄에 소요되는 시간이 크고 열이 발생한다. 또한, 열의 방출이 어려워 장치에 데미지를 줌과 동시에 냉각효과도 떨어져 에너지 소모가 증대되는 문제가 있다.

- [0092] 도시하지 않았지만, 분쇄부(120)에서 분쇄/분산된 셀룰로오스 원료는 이송부(미도시)를 사용하여, 분쇄부(120)에 투입할 수 있다.
- [0093] 셀룰로오스 미세섬유로 분쇄 및 균질화하는 단계(S30)에서는 소섬유화된 셀룰로오스 원료로부터 균질화부(130)에서 물리적 공정을 통해 셀룰로오스 미세섬유로 분산 및 균질화할 수 있다.
- [0094] 한편, 균질화부(130)는 높은 압력으로 셀룰로오스에 충돌력과 전단력 및 공동현상을 가할 수 있는 고압호모게나 이저를 활용할 수 있다.
- [0095] 셀룰로오스 균질화는 시료의 상태와 분산부(120)의 처리 상태에 따라 5 ~ 10 pass로 처리하며, 이때 적합한 압력은 1 ~ 5 pass에는 15000 ~ 25000 psi이며, 6 ~ 10 pass에는 20,000 ~ 25,000 psi 가 바람직하다. 병목 현상에 의해 분산과 균질화 작용을 일으키는 오리피스 직경은 100 ~ 500 μm 를 사용해야 하며, 균질화부는 높은 압력에 의해 열이 발생하기 때문에 냉각기를 활용하여 시료의 온도를 5 ~ 15 $^{\circ}\text{C}$ 가 되도록 유지해야 한다.
- [0096] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조 방법에 의해 제조된 셀룰로오스 미세섬유의 SEM 이미지이다.
- [0097] 도 9를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스 미세섬유의 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스 미세섬유는 폭이 5nm 내지 50 nm이고, 길이는 수 μm 이며, 3D Network Structure를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0099] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

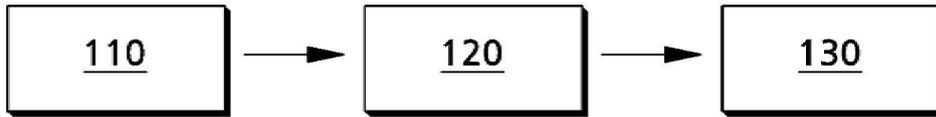
도면

도면1

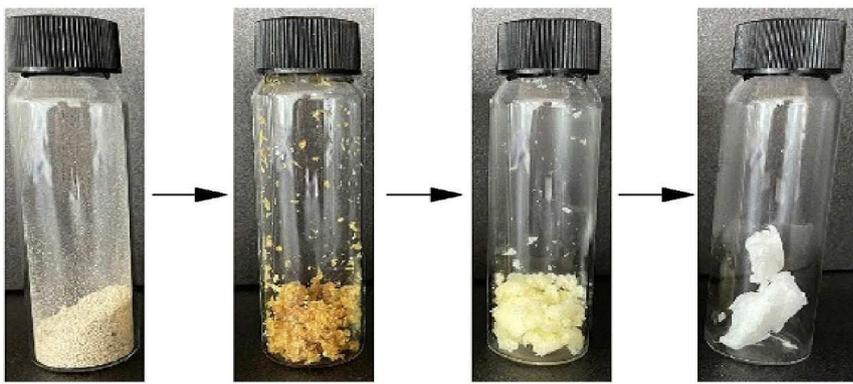


도면2

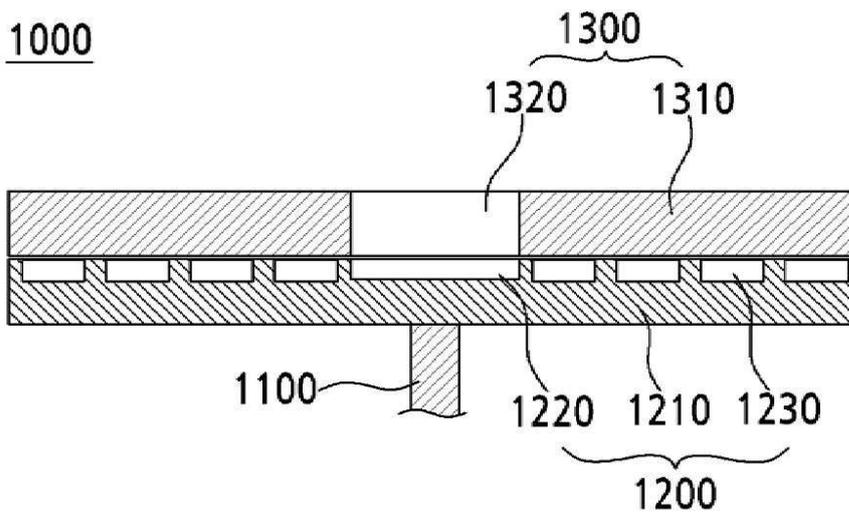
100



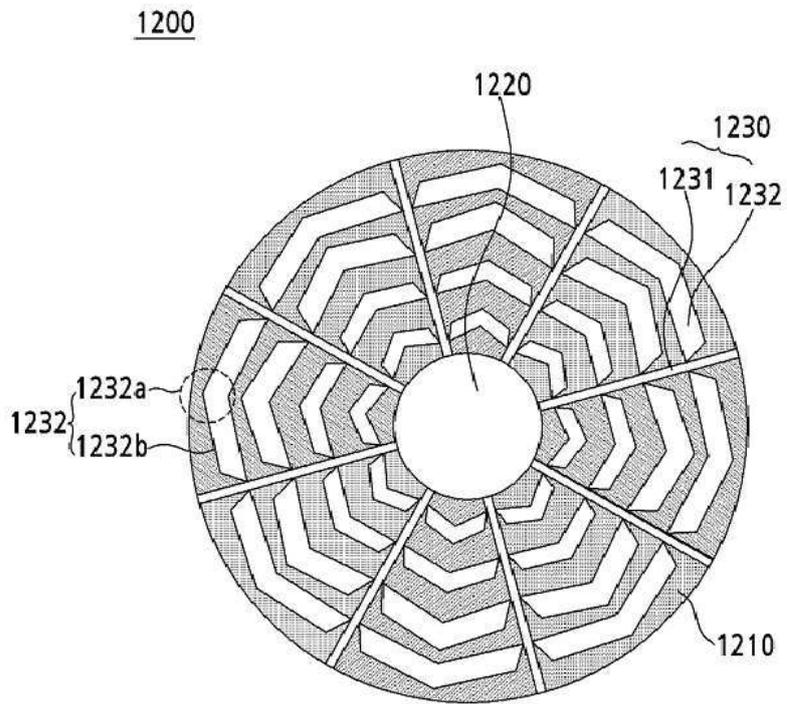
도면3



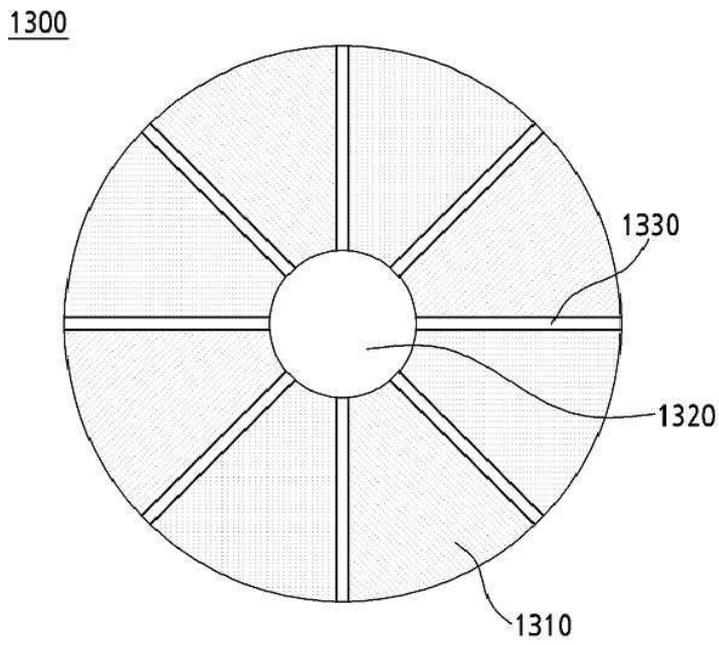
도면4



도면5

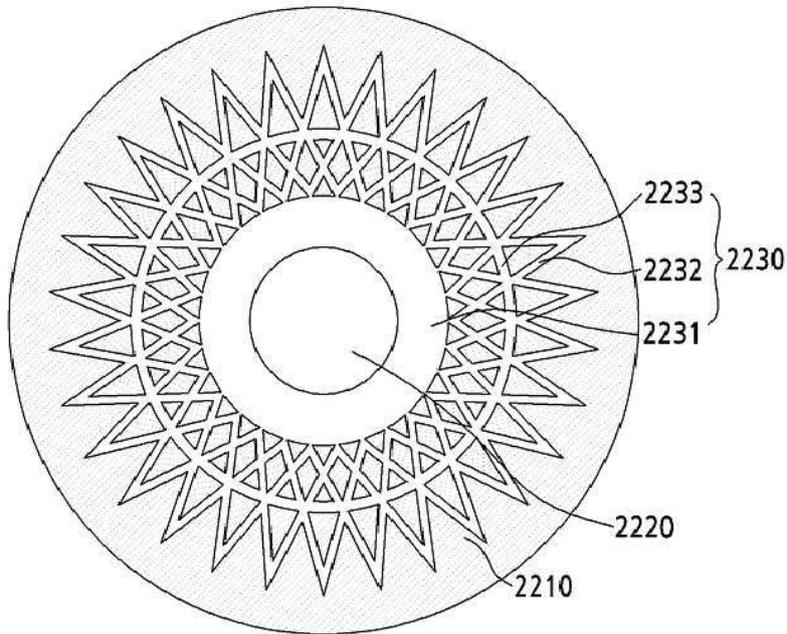


도면6

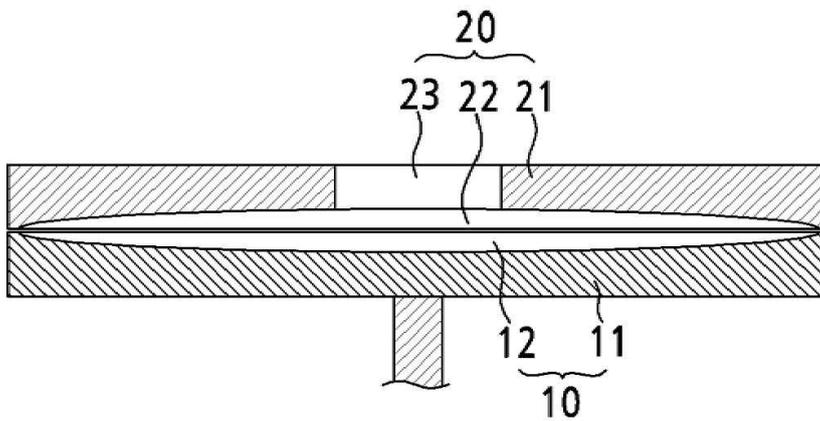


도면7

2200



도면8



도면9

