



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월31일
 (11) 등록번호 10-1425173
 (24) 등록일자 2014년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 69/24 (2006.01) C08G 69/16 (2006.01)
 C08G 69/20 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0047462
 (22) 출원일자 2012년05월04일
 심사청구일자 2012년05월04일
 (65) 공개번호 10-2013-0123930
 (43) 공개일자 2013년11월13일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090128767 A
 KR1020130015154 A
 US3681293 A
 KR1020110123136 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 김혜영
 대전 유성구 관동2길 72-8, 201호 (관평동)
 제갈종건
 대전 유성구 엑스포로 448, 106동 1601호 (전민동, 엑스포아파트)
 송봉근
 대전 유성구 가정로 43, 103동 1203호 (신성동, 삼성한울아파트)
 (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

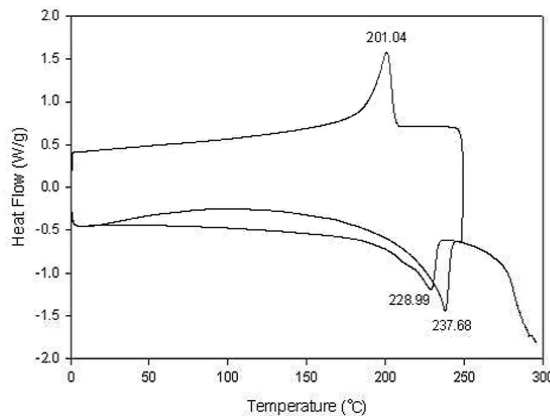
심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (1) 2-피롤리돈에 알칼리금속 화합물 촉매를 가하여 반응시키는 단계; 및 (2) 얻어진 피롤리돈 알칼리 금속염에 금속 할로젠화물 및 개시제를 가하여 중합시키는 단계를 포함하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 방법에 따라 제조된 나일론 4는 용융온도가 낮아 가공성이 우수하며, 또한 바이오매스로부터 얻은 원료 물질을 사용하여 환경 친화적이므로, 자동차 산업, 전기전자산업, 포장재산업, 의류/섬유산업, 건축부품산업 등의 분야에서 기존 석유기반 플라스틱을 대체하여 사용될 수 있다.

대표도 - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1209
 부처명 기획예산처
 연구사업명 정부출연 일반사업
 연구과제명 산업바이오 화학기술 기반구축 사업
 기여율 1/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10033386-2011-13
 부처명 지식경제부
 연구사업명 지식경제기술혁신사업
 연구과제명 바이오매스 기반 단량체를 이용한 나일론 4 중합/생산기술
 기여율 1/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 2-피롤리돈에 알칼리금속 화합물 촉매를 가하여 반응시키는 단계; 및
 (2) 얻어진 피롤리돈 알칼리금속염에 금속 할로겐화물 및 개시제를 가하여 중합시키는 단계를 포함하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (1)의 알칼리금속 화합물 촉매가 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 칼슘하이드라이드(CaH₂) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 금속 할로겐화물이 염화리튬(LiCl), 브롬화나트륨(NaBr), 브롬화칼슘(CaBr₂), 브롬화리튬(LiBr), 요오드화칼륨(KI), 염화칼슘(CaCl₂) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 금속 할로겐화물의 첨가량이 2-피롤리돈을 기준으로 1 내지 10 몰%인 것을 특징으로 하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 개시제가 이산화탄소, N-아실락탐, N-아세틸피롤리돈 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 개시제가 1-아세틸-2-피롤리돈이거나, 이산화탄소 및 1-아세틸-2-피롤리돈의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 개시제가 이산화탄소 및 1-아세틸-2-피롤리돈의 혼합물이며, 이들의 혼합 몰비가 0.1:1 내지 10:1인 것을 특징으로 하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 중합 과정이 15 내지 50℃의 반응 온도에서 1 내지 5일의 반응 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 2-피롤리돈이 바이오매스로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는, 용융온도가 낮은 나일론 4를 제조하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 나일론 4의 용융온도가 125 내지 247°C인 것을 특징으로 하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법.

청구항 11

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

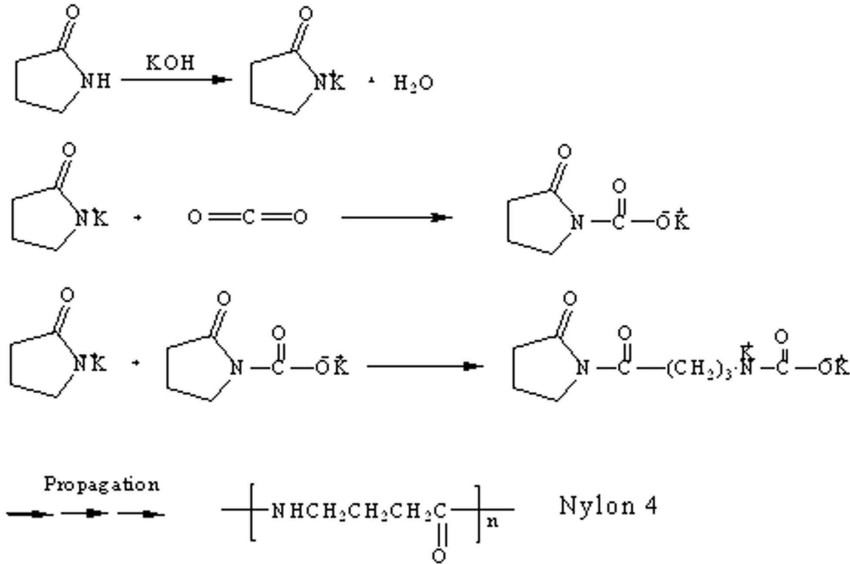
[0002] CO₂ 발생으로 인한 지구 온난화 현상이 현재 사회적 이슈가 되고 있으며, 그 중 석유기반 플라스틱의 과도한 사용이 문제되고 있다. 이와 같은 CO₂ 발생량을 줄이기 위해서는 바이오매스로부터 제조된 바이오 플라스틱을 사용하여야 한다.

[0003] 바이오매스로부터 제조된 바이오 플라스틱은 사용 후 분해 및 처리 과정에서 발생하는 CO₂를 바이오매스 성장에 다시 돌려주므로 환경으로 발산되는 CO₂가 전혀 없는 것으로 알려져 있다. 따라서, 바이오 플라스틱은 화석 연료인 석유를 대체할 수 있는 환경 친화적인 고분자 소재로서, 이를 이용하여 나일론 등의 석유기반 제품을 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 나일론 4의 경우에도, 종래에는 석유화학의 C4 유분을 이용한 1,4-부탄디올을 원료로 2-피롤리돈을 제조하고, 이를 중합하여 나일론 4를 제조하여 왔으나, 최근에는 석유화학공정이 아닌 바이오매스 기반의 산업바이오 공법으로 나일론 4를 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다. 관련 기술로서, 대한민국 등록특허 제10-0986158호는 바이오매스로부터 효소반응 및 화학반응을 이용하여 나일론 4 중합체를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[0005] 일반적으로 나일론 4는, 하기 반응식 1에서 보는 바와 같이, 단량체인 2-피롤리돈을 촉매로서 알칼리금속 화합물과 반응시켜 피롤리돈 알칼리금속염을 얻고, 이를 다시 이산화탄소와 반응시켜 개시제를 얻고, 상기 형성된 개시제를 다시 단량체인 2-피롤리돈과 중합 반응시킴으로써 수득된다.

[0006] <반응식 1>



[0007]

[0008] 하지만, 상기와 같이 생성된 나일론 4는 용융온도(260℃)와 분해온도(265℃)의 차이가 크지 않아 가공이 어려운 단점이 있다. 따라서, 나일론 4의 용융온도를 낮출 수 있다면 나일론 4를 다양한 플라스틱 소재로 활용할 수 있을 것이다.

[0009] 이에 본 발명자들은 나일론 4의 중합 과정에 금속 할로겐화물(metal halide)을 첨가함으로써 나일론 4의 용융온도를 낮출 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적에 따라, 본 발명은 (1) 2-피롤리돈에 알칼리금속 화합물 촉매를 가하여 반응시키는 단계; 및 (2) 얻어진 피롤리돈 알칼리금속염에 금속 할로겐화물 및 개시제를 가하여 중합시키는 단계를 포함하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 방법에 따라 제조된 나일론 4는 용융온도가 낮아 가공성이 우수하며, 또한 바이오매스로부터 얻은 원료 물질을 사용하여 환경 친화적이므로, 자동차 산업, 전기전자 산업, 포장재 산업, 의류/섬유 산업, 건축부품 산업 등의 분야에서 기존 석유기반 플라스틱을 대체하여 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1a 내지 1e는 실시예 1에서 금속 할로겐화물로서 각각 염화리튬(LiCl), 브롬화나트륨(NaBr), 브롬화칼슘(CaBr₂), 브롬화리튬(LiBr) 및 요오드화칼륨(KI)을 5몰%의 양으로 사용하여 제조된 나일론 4의

DSC(differential scanning calorimeter) 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명은 (1) 2-피롤리돈에 알칼리금속 화합물 촉매를 가하여 반응시키는 단계; 및 (2) 얻어진 피롤리돈 알칼리금속염에 금속 할로겐화물 및 개시제를 가하여 중합시키는 단계를 포함하는, 낮은 용융온도를 갖는 나일론 4를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 방법의 단계 (1)에서는, 2-피롤리돈에 알칼리금속 화합물 촉매를 가하여 반응시킴으로써 피롤리돈 알칼리금속염을 생성시킨다. 이 단계의 반응은 나일론 4의 제조를 위해 당 분야에 잘 알려진 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다. 상기 출발물질인 2-피롤리돈은 시판되는 물질을 사용하거나, 당업계에 알려진 다양한 합성 방법을 통해 얻어질 수 있다. 예를 들어, 2-피롤리돈은 석유화학의 C4 유분을 이용한 1,4-부탄디올로부터 제조되거나, 4-아미노부틸산 또는 감마-부틸로락톤으로부터 제조될 수 있다. 바람직하게는, 석유화학 원료가 아닌 셀룰로오스, 전분, 글루코스 등과 같은 바이오매스(biomass)로부터 제조될 수 있다. 바이오매스로부터 본 발명의 출발물질인 2-피롤리돈을 제조하는 방법은 당업계에 알려져 있다(예를 들어, 대한민국 공개특허공보 제2009-128767호 참조).
- [0016] 단계 (1)에서 사용될 수 있는 알칼리금속 화합물 촉매의 예는 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 칼슘하이드라이드(CaH₂) 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 촉매는 2-피롤리돈을 기준으로 1 내지 20몰%의 범위의 양으로 사용될 수 있으며, 촉매의 첨가량이 상기 범위일 때, 수득된 나일론 4 중합체의 분자량이 그 외의 범위에 비해 커서 우수하다.
- [0017] 본 발명의 단계 (2)에서는, 단계 (1)에서 얻어진 피롤리돈 알칼리금속염에 금속 할로겐화물 및 개시제를 가하고 중합시켜 나일론 4를 생성시킨다.
- [0018] 여기에서, 금속 할로겐화물은 나일론 4의 중합과정에서 분자 내에 생성될 수 있는 수소 결합을 끊어주는 역할을 하며, 나일론 4의 용융온도를 낮춤으로써 나일론 4의 용융온도와 분해온도의 차이를 극대화하여 가공성을 향상시킨다. 상기 금속 할로겐화물의 예는 염화리튬(LiCl), 브롬화나트륨(NaBr), 브롬화칼슘(CaBr₂), 브롬화리튬(LiBr), 요오드화칼륨(KI), 염화칼슘(CaCl₂), 아세트산나트륨(CH₃COONa) 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 금속 할로겐화물은 2-피롤리돈을 기준으로 1 내지 10몰%의 범위의 양으로 사용될 수 있다. 금속 할로겐화물의 첨가량이 1몰% 미만인 경우 목적하는 용융온도의 강하를 달성하기 힘들며, 10몰%를 초과하는 경우 금속 할로겐화물이 뭉쳐 딱딱하게 굳어짐으로써 중합을 방해하는 문제가 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 방법의 단계(2)에서 사용될 수 있는 개시제의 예는 이산화탄소, N-아실락탐, N-아세틸피롤리돈 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 상기 개시제는 1-아세틸-2-피롤리돈이거나, 이산화탄소 및 1-아세틸-2-피롤리돈의 혼합물일 수 있다. 개시제로서 이산화탄소 및 1-아세틸-2-피롤리돈의 혼합물이 사용될 경우, 각 성분은 0.1:1 내지 10:1의 몰비로 혼합될 수 있고, 1:1 내지 4:1의 몰비로 혼합되는 것이 바람직하나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 개시제는 촉매를 기준으로 20 내지 80몰%, 바람직하게는 40 내지 60몰%의 범위의 양으로 사용될 수 있으며, 개시제의 첨가량이 상기 범위일 때, 수득된 나일론 4 중합체의 분자량이 그 외의 범위에 비해 커서 우수하다.
- [0020] 상기 중합 과정은 15 내지 50℃의 반응 온도에서 1 내지 5일의 반응 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0021] 단계 (2)에서 생성된 중합체는 세척 및 건조 단계를 거칠 수 있다. 상기 세척은 1) 아세톤에서 3~4시간 동안 교반 후 여과하는 방법; 2) 아세톤 용액(아세톤 및 10% 증류수를 혼합한 후 아세트산으로 pH 4.5를 맞춘 용액)에서 3~4시간 동안 교반 후 여과하는 방법; 및 3) 포름산에 녹여 테트라하이드로퓨란(THF)을 가하여 침전시키는 방법 중 어느 하나를 이용하여 수행될 수 있다. 또한, 상기 건조는 세척된 중합체를 40 내지 50℃의 오븐에서 12 내지 24시간 동안 수행될 수 있다.
- [0022] 상기 기술한 방법에 의해 제조된 나일론 4는, 금속 할로겐화물을 사용하지 않고 통상적인 방법으로 제조된 나일론 4가 250 내지 260℃의 용융온도를 갖는 것과 비교하여, 125 내지 247℃의 용융온도를 갖는 것을 특징으로 한

다. 따라서, 통상적인 나일론 4의 분해온도가 약 265℃이므로, 본 발명에 따른 나일론 4는 상기 분해온도와의 차이가 극대화되어 우수한 가공성을 가질 수 있다.

[0023] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0024] 이하의 실시예에서 제조되는 나일론 4의 점도 분자량 및 열적 특성을 다음과 같이 측정하였다.

[0025] (1) 점도 분자량

[0026] 95% 포름산 6mL에 0.03g의 중합체를 녹인 후 수조에서 30℃로 유지하면서 오스트발트(Ostwald) 점도계(제조사: SCHOTT)로 측정하였다. 점도 분자량 계산식은 다음과 같다:

[0027]
$$[\eta] = \left(\frac{3}{c}\right) (\eta_{rel}^{\frac{1}{3}} - 1) , \quad [\eta] = 3.98 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0.77}$$

[0028] 상기 식에서, η 은 중합체 용액의 점도이고, c 는 농도이고, η_{rel} 은 상대 점도이고, \overline{M}_n 은 점도 분자량이다.

[0029] (2) 열적 특성 분석(DSC)

[0030] 2~5mg의 시료를 알루미늄 팬에 취하여 질소하에서 열 이력을 제거하기 위해 10℃/min의 승온 속도로 -20~250℃ (1차 가열)까지 승온시킨 다음 강온시키고 다시 -20~300℃(2차 가열)까지 승온하여 용융온도(Tm)를 측정하였다.

[0031] 이하, 실시예에서, 개시제, 금속 할로젠화물, 세척 방법 등을 변화시켜 다양한 나일론 4를 제조하였다.

[0032] **실시예 1: 나일론 4의 제조 및 특성 분석 (1)**

[0033] 개시제로서 1-아세틸-2-피롤리돈을 사용하고, 금속 할로젠화물로서 각각 염화리튬(LiCl), 브롬화나트륨(NaBr), 브롬화칼슘(CaBr₂), 브롬화리튬(LiBr) 또는 요오드화칼륨(KI)을 사용하고, 세척 방법으로서 각각 아세톤으로 세척하는 방법, 아세톤 용액으로 세척하는 방법 또는 THF로 침전시키는 방법을 사용하여 본 발명에 따른 나일론 4를 제조하였다. 대조군의 경우, 전술한 금속 할로젠화물을 첨가하지 않고 나일론 4를 제조하였다.

[0034] 구체적으로, 둥근바닥 플라스크에 2-피롤리돈을 넣고 촉매로서 수산화칼륨(KOH)을 2-피롤리돈을 기준으로 5몰%의 양으로 첨가한 후, 물이 완전히 제거될 때까지 질소하에서 3~4시간 동안 증류하였다. 단량체의 용점보다 약간 높은 온도까지 냉각한 후, 진공 상태의 바이알에 옮기고, 전술한 다양한 금속 할로젠화물을 2-피롤리돈을 기준으로 5몰%의 양으로 첨가하고, 개시제로서 1-아세틸-2-피롤리돈을 수산화칼륨을 기준으로 0.5몰%의 양으로 주사기로 가하여 50℃ 건조 오븐에서 24시간 동안 중합시켰다. 미반응된 단량체 등을 제거하기 위해, 상기 중합체를 바이알에서 꺼내어 각각 하기의 세척 방법 중 하나를 이용하여 세척하였다: 1) 아세톤에서 3~4시간 동안 교반 후 여과; 2) 아세톤 용액(아세톤 및 10% 증류수를 혼합한 후 아세트산으로 pH 4.5를 맞춘 용액)에서 3~4시간 동안 교반 후 여과; 및 3) 포름산에 녹여 테트라하이드로퓨란(THF)을 가하여 침전시킴. 상기 세척된 중합체를 50℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켜 나일론 4를 수득하였다.

[0035] 상기 제조된 나일론 4의 분자량 및 열적 특성을 분석하여 표 1에 나타내었다.

표 1

금속 할로젠화물	함량 (몰%)	점도분자량 (g/mol)	세척 방법에 따른 용융온도(°C)		
			아세톤	아세톤 용액	THF 침전
무첨가	-	16000	252.38	253.46	253.01
LiCl	5	6500	228.99	232.26	219.10
NaBr	5	1900	223.84	218.07	216.63
	10	1900	188.89	193.26	224.82
CaBr ₂	5	3000	128.84	235.25	230.65
LiBr	5	1900	222.48	220.97	209.19
KI	5	7000	234.07	229.34	225.80

[0037] 표 1에서 보는 바와 같이, 금속 할로젠화물을 첨가하지 않고 제조된 나일론의 용융온도는 약 250~260°C인데 반해, 금속 할로젠화물을 첨가하여 제조된 본 발명의 나일론의 용융온도는 약 128~235°C로 현저히 낮아졌으며 이는 첨가된 금속 할로젠화물의 함량에 비례하였다. 다만, 세척 방법에 따른 용융온도는 크게 차이를 나타내지 않았다.

[0038] 한편, 나일론 4의 DSC 분석 결과를 도 1a 내지 1e에 나타내었다. 도 1a 내지 1e는 금속 할로젠화물로서 각각 염화리튬(LiCl), 브롬화나트륨(NaBr), 브롬화칼슘(CaBr₂), 브롬화리튬(LiBr) 및 요오드화칼륨(KI)을 5몰%의 양으로 사용한 결과이다. DSC 그래프에서 아래부분의 두 개의 피크가 용융온도를 나타내는데, 각 DSC 결과의 2번째 가열 피크를 보면 본 발명의 방법에 따라 제조된 나일론의 용융온도가 240°C 이하로 낮아졌음을 알 수 있다.

[0039] 실시예 2: 나일론 4의 제조 및 특성 분석 (2)

[0040] 개시제로 CO₂ 및 1-아세틸-2-피롤리돈을 1:1의 몰비로 사용하고, 실시예 1에 사용된 금속 할로젠화물을 2-피롤리돈을 기준으로 1몰% 또는 3몰%의 양으로 사용하고, 세척 방법으로서 아세톤 용액을 이용하는 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복하여 나일론 4를 제조하였다. 상기 제조된 나일론 4의 용융온도 및 분자량을 표 2에 나타내었다.

표 2

금속 할로젠화물	함량(몰%)	용융온도(°C)	분자량(g/mol)
무첨가	-	250	23395
LiCl	1	237.26	24311
	3	235.58	17497
NaBr	1	244.12	15961
	3	233.69	20903
CaBr ₂	1	246.50	21836
	3	240.14	7933
LiBr	1	237.72	22771
	3	235.66	10541
KI	1	238.48	16268
	3	228.77	9371

[0042] 상기 표에서 보는 바와 같이, 금속 할로젠화물을 첨가하지 않고 제조된 나일론의 용융온도는 약 250°C인데 반해, 금속 할로젠화물을 첨가하여 제조된 나일론의 용융온도는 228 내지 246°C의 범위로 낮아졌으며, 이는 첨가된 금속 할로젠화물의 함량에 비례하였다.

[0043] 실시예 3: 나일론 4의 제조 및 특성 분석 (3)

[0044] 개시제로 CO₂ 및 1-아세틸-2-피롤리돈을 1:1 또는 4:1의 몰비로 사용하고, 금속 할로겐화물을 2-피롤리돈을 기준으로 3몰%의 양으로 사용하고, 세척 방법으로서 아세톤을 이용하는 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복하여 나일론 4를 제조하였다. 상기 제조된 나일론 4의 용융온도 및 분자량을 표 3에 나타내었다.

표 3

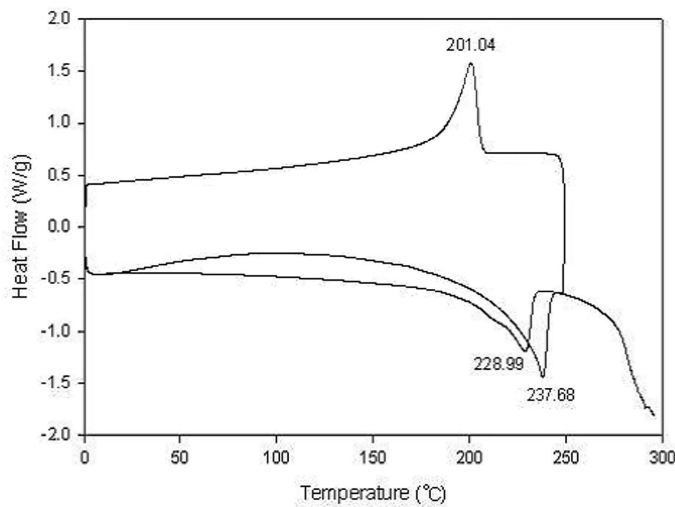
[0045]

금속 할로겐화물	함량(몰%)	개시제	용융온도(℃)	분자량(g/mol)
		CO ₂ :1-아세틸-피롤리돈		
무첨가	-	1:1	250	23395
		4:1	253.12	19041
LiCl	3	1:1	235.58	17497
		4:1	236.02	10836
NaBr	3	1:1	233.69	20903
		4:1	227.86	2631
LiBr	3	1:1	235.66	10541
		4:1	234.71	4377
KI	3	1:1	228.77	9371
		4:1	228.46	10541

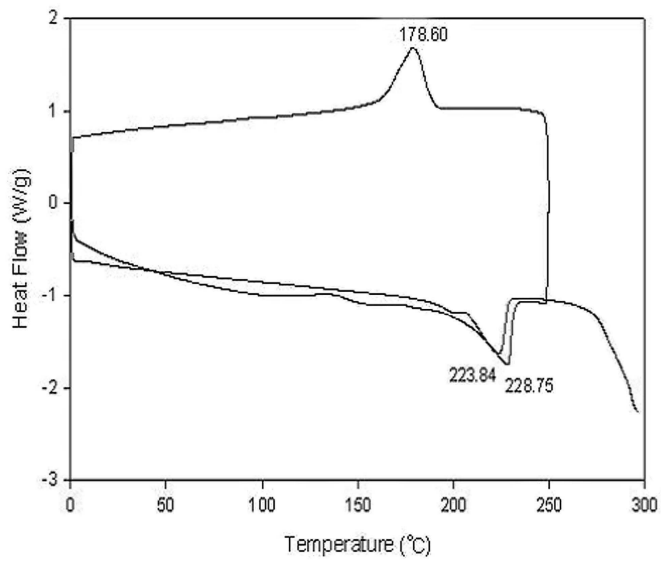
[0046] 상기 표에서 보는 바와 같이, 금속 할로겐화물을 첨가하지 않고 제조된 나일론의 용융온도는 약 250℃인데 반해, 금속 할로겐화물을 첨가하여 제조된 나일론의 용융온도는 230℃ 수준으로 낮아졌다. 또한, 개시제인 CO₂ 와 1-아세틸-피롤리돈을 1:1 및 4:1의 비율로 사용한 결과는 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

도면

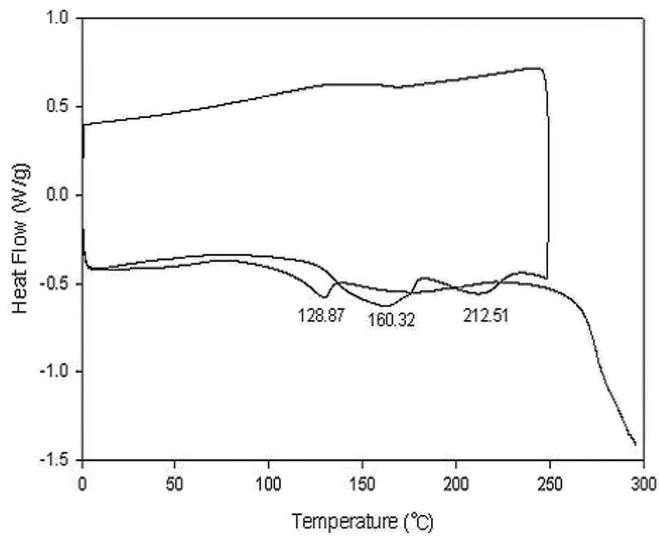
도면1a



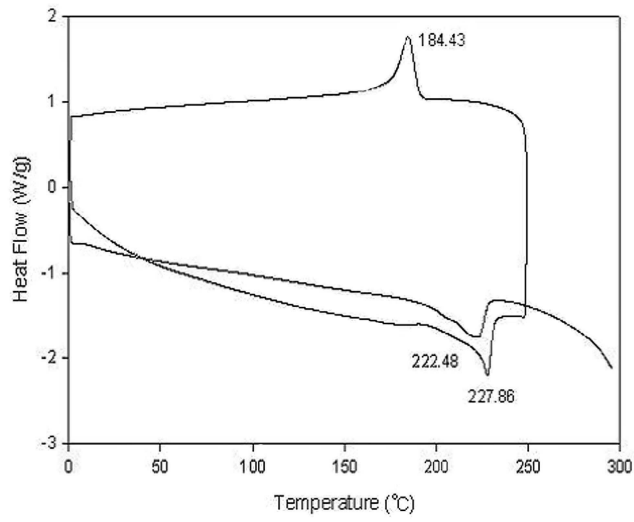
도면1b



도면1c



도면1d



도면1e

