



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월05일

(11) 등록번호 10-1904372

(24) 등록일자 2018년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 33/34 (2006.01) D21C 5/02 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01) G01N 33/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7012882

(22) 출원일자(국제) 2011년10월18일

심사청구일자 2016년10월05일

(85) 번역문제출일자 2013년05월20일

(65) 공개번호 10-2013-0129204

(43) 공개일자 2013년11월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/056639

(87) 국제공개번호 WO 2012/054430

국제공개일자 2012년04월26일

(30) 우선권주장

12/907,478 2010년10월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US20090056897 A1*

JP2007271545 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

날코 컴퍼니

미합중국, 일리노이주 60563-1198, 네이퍼빌, 웨스트 딜 로드 1601

(72) 발명자

세브첸코, 세르게이 엠.

미국 60502 일리노이 아우로라 파크 힐 씨클 931

무르시아, 마이클 제이.

미국 60502 일리노이 아우로라 리버버치 드라이브 3163 #207

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

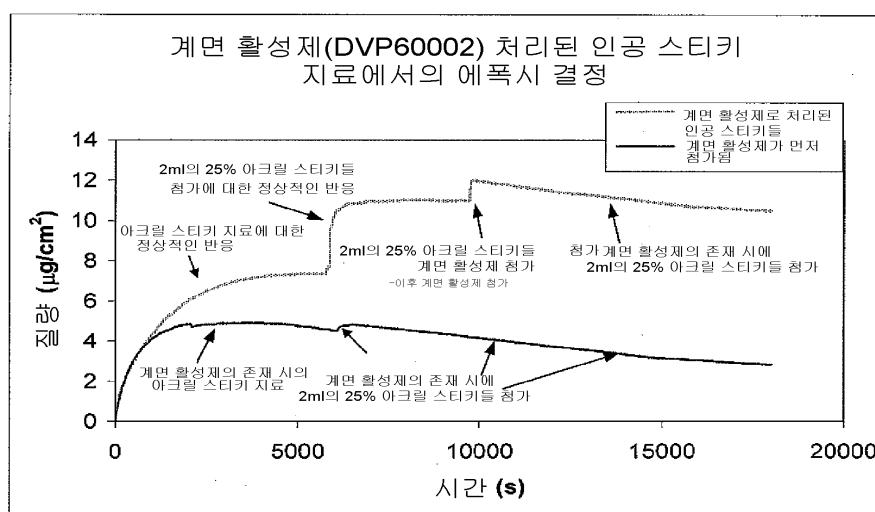
전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 기광용

(54) 발명의 명칭 제지 프로세스에서 유기 재료들의 퇴적을 모니터링하기 위한 강화된 방법

(57) 요약

실리콘 함유 폴리머 또는 비-팽윤성(non-swelling) 에폭시 수지를 함유하는 층으로 코팅된 수성 매질과 접촉하는 상단 면, 및 수성 매질로부터 격리된 제 2의 하단 면을 갖는 수정 진동자 마이크로밸런스 상으로 수성 매질로부터의 유기 재료들의 퇴적의 레이트를 측정하는 것을 포함하는, 제지 프로세스에서 수성 매질 내에 분산된 하나 또는 그 초과의 유기 재료들의 퇴적을 모니터링하기 위한 방법이 개시된다. 부가적으로, 제지 프로세스에서 유기 재료들의 퇴적을 감소시키는 억제제의 효과를 측정하기 위한 방법이 또한 개시된다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

제지(papermaking) 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적(deposition)의 레이트를 모니터링하기 위한 방법으로서,

상기 적어도 하나의 유기 재료는 수성 매질 내에 분산되고,

상기 모니터링은 강화된 민감도를 가지며,

상기 방법은,

상기 수성 매질로부터 수정 진동자 마이크로밸런스(quartz crystal microbalance) 상으로의 상기 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 측정하는 단계를 포함하고,

상기 수정 진동자 마이크로밸런스는 상단 면 및 하단 면을 갖고,

상기 상단 면은 상기 수성 매질에 접촉하고, 코팅 재료로 코팅되며, 상기 코팅 재료는 비-팽윤성(non-swelling) 에폭시 수지를 함유하고, 상기 코팅 재료는 제곱 센티미터 당 34 내지 49 다인(dyne)의 범위 내의 표면 에너지를 갖고, 그리고

상기 하단 면은 상기 수성 매질로부터 격리되는,

제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 모니터링하기 위한 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제지 프로세스는 재생 펄프 및/또는 손지(broke)를 수반하는, 제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 모니터링하기 위한 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 유기 재료들은 소수성(hydrophobic) 유기 재료들, 스티키들(stickies), 태키들(tackies), 화이트 피치(white pitch), 제지 프로세스에서의 합성 오염물들, 우드 피치(wood pitch), 제지 프로세스에서의 자연(natural) 오염물들, 또는 이들의 조합물인, 제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 모니터링하기 위한 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 스티키들은 마이크로스티키들(microstickies)인, 제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 모니터링하기 위한 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 마이크로스티키들은 0.10 내지 0.15 mm 를 초과하지 않는, 제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 모니터링하기 위한 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 스티키들 및 태키들은, 접착제들(adhesives); 코팅 결합제들(coating binders); 스티렌 부타디엔 고무; 에틸렌 비닐 아세테이트; 폴리비닐 아세테이트; 폴리비닐 아크릴레이트; 폴리비닐 부티랄; 폴리부타디엔; 왁스(wax); 알카드 수지들; 폴리올 아크릴레이트들; 및 사이징 케미컬(sizing chemical)들로 구성된 그룹으로부터 선택되는, 제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 모니터링하기 위한 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 수정 진동자 마이크로밸런스의 상기 상단 면은, 백금; 티타늄; 은; 금; 납(lead); 카드뮴; 이온들이 주입된 또는 주입되지 않은 다이아몬드-형 박막 전극들; 티타늄, 닉오븀 및 탄탈룸의 실리사이드들; 납-셀레늄 합금들; 수은 아말감들(mercury amalgams); 및 실리콘으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 그 초파의 전도성 재료들로 이루어지는, 제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 모니터링하기 위한 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 모니터링은 제지 프로세스에서, 펄프 프로세싱; 재생(recycling); 리파이너(refiner); 리펄퍼(repulper); 표백 체스트(bleaching chest); 탈잉크(deinking) 스테이지; 워터 루프(water loop); 페이퍼(paper) 또는 티슈 머신의 헤드박스; 및 이들의 조합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 위치에서 발생하는, 제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 모니터링하기 위한 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 수정 매질은 펄프 슬러리인, 제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 모니터링하기 위한 방법.

청구항 10

제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 감소시키는 억제제들의 효과를 측정하기 위한 방법으로서,

- 상기 적어도 하나의 유기 재료를 모니터링하는 단계 – 상기 적어도 하나의 유기 재료는 수정 매질 내에 분산되고, 상기 모니터링하는 단계는, 상기 수정 매질로부터 수정 진동자 마이크로밸런스 상으로의 상기 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 측정하는 단계를 포함하고, 상기 수정 진동자 마이크로밸런스는 상단 면 및 하단 면을 가짐 –;
- 억제제를 첨가하는 단계; 및
- 상기 수정 매질로부터 상기 수정 진동자 마이크로밸런스의 코팅된 표면 상으로의 상기 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 재측정하는 단계

를 포함하며,

상기 상단 면은 상기 수정 매질에 접촉하고, 코팅 재료로 코팅되며, 상기 코팅 재료는 비-팽윤성(non-swelling) 에폭시 수지 또는 실리콘 함유 폴리머를 함유하고, 상기 코팅 재료는 제곱 센티미터 당 34 내지 49 다인의 범위 내의 표면 에너지를 갖고,

상기 하단 면은 상기 수정 매질로부터 격리되며, 그리고

상기 억제제는 상기 수정 매질로부터의 상기 유기 재료들의 퇴적을 감소시키는,

제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 감소시키는 억제제들의 효과를 측정하기 위한 방법.

청구항 11

시뮬레이팅된(simulated) 제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 감소시키는 억제제들의 효과를 측정하기 위한 방법으로서,

- a. 상기 적어도 하나의 유기 재료를 모니터링하는 단계 – 상기 적어도 하나의 유기 재료는 시뮬레이팅된 제지 프로세스에서 수성 매질 내에 분산되고, 상기 모니터링하는 단계는, 상기 수성 매질로부터 수정 진동자 마이크로밸런스 상으로의 상기 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 측정하는 단계를 포함하고, 상기 수정 진동자 마이크로밸런스는 상단 면 및 하단 면을 가짐 –;
- b. 억제제를 첨가하는 단계; 및
- c. 상기 수정 매질로부터 상기 수정 진동자 마이크로밸런스의 코팅된 표면 상으로의 상기 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 재측정하는 단계

를 포함하며,

상기 상단 면은 상기 수성 매질에 접촉하고, 코팅 재료로 코팅되고, 상기 코팅 재료는 비-팽윤성 에폭시 수지 또는 실리콘 함유 폴리머를 함유하고, 상기 코팅 재료는 제곱 센티미터 당 34 내지 49 다인의 범위 내의 표면 에너지를 갖고,

상기 하단 면은 상기 수성 매질로부터 격리되며, 그리고

상기 억제제는 상기 수성 매질로부터의 상기 유기 재료들의 퇴적을 감소시키는,

시뮬레이팅된 제지 프로세스에서 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 감소시키는 억제제들의 효과를 측정하기 위한 방법.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 2007년 8월 29일자로 출원된 미국 특허 일련 번호 제 11/846,920 호의 부분 연속 출원이다.

[0002] 본 발명은 제지(papermaking)의 분야에 속한다. 구체적으로, 본 발명은 제지 프로세스에서 유기 퇴적물(deposit) 형성을 모니터링하는 분야에 속한다.

배경 기술

[0003] 예컨대 피치(pitch), 스티키들(stickies), 및 태키들(tackies)의 유기 재료들은, 제지 프로세스 동안 유리(liberate)될 경우 제지 자료(papermaking furnish)들의 바람직하지 않은 성분들이 될 수 있을 뿐만 아니라 공장 장비(mill equipment)에 대해 골칫거리가 될 수 있기 때문에, 이러한 재료들은 페이퍼(paper) 제조에 있어 주요한 장애들이며, 예를 들면 이들 재료들이 기계적 부품들 상에 퇴적될 경우 기계적 부품들의 적절한 동작을 방해한다. 화이트 피치(white pitch)는 재생(recycled) 섬유(혼합 사무실 폐기물(mixed office waste), 판지 고지들(old corrugated containers), 신문고지(old newsprint)) 및 도공 파지(coated broke)를 사용하는 페이퍼 및 티슈(tissue)의 제조에서의 특정 장애물이다. 페이퍼 등급들에 대해, 이를 무극성(non-polar)의 태키 오염물들은 리펄핑(repulping) 프로세싱 동안 유리되는(liberated) 경우, 제지 자료들의 바람직하지 않은 성분들 및 공장 장비, 예를 들어 티슈 머신의 와이어들 상에서 골칫거리인 퇴적물들이 될 수 있다.

[0004] 스티키들 및 태키들은 정확한 정의들을 갖지 않는 유기 재료들이고; 이들은, 페이퍼/티슈 머신용 직물(clothing), 실린더들, 및/또는 롤들 상에 퇴적하는, 펄프 및 프로세스 용수 시스템(process water system) 내에 함유된 태키 물질들이다. 이들은, 화학적인 구조면에서 변한다: 원목 피치(natural wood pitch)는, 지방산들(fatty acids), 패티 에스테르들(fatty esters), 및 로진산들(rosin acids)로 구성되는 반면, 합성 접착제들(adhesives)(접착제들, 코팅 결합제들(coating binders), 인쇄 잉크(printing ink))로부터 발생되는 화이트 피치 및 스티키들은, 스티렌 부타디엔 고무, 에틸렌 비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 아크릴레이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리부타디엔, 왁스(wax), 알카드 수지들, 폴리올 아크릴레이트들 등을 함유한다. 그러나, 이들은 모두, 종래의 수정 진동자 마이크로밸런스(QCM: quartz crystal microbalance)를 사용하여 그러한

미세입자들(microparticles)(마이크로 스티키들(micro stickies)은 0.10 ~ 0.15 mm 스크리닝(screening) 슬롯들을 통과할 수 있는 것들임)을 모니터링하는데 있어서 문제를 발생시키는, 금속 표면들에 대한 강한 친화력(affinity)을 갖지 않는 소수성(hydrophobic) 재료들이다.

[0005] 미국 특허 출원 공개 번호 제 2006/0281191 호(Duggirala 등이 Nalco Company에게 양도함)는 유기 퇴적물들의 모니터링에 수정 진동자 마이크로밸런스(QCM)를 사용하는 것을 개시한다. 개시된 방법은 보편적이지 않고, 매우 소수성인 마이크로스티키들에 대한 특정한 경우에서는 사용될 수 없는데, 이는 이들이 금속 표면상에 축적되지 않기 때문이다.

[0006] Tsuji 등에 의한 공보(2006)는 QCM-D(quartz crystal microbalance with dissipation monitoring) 기법을 사용하여 탈잉크화된(deinked) 펠프 프로세스들에서 마이크로스티키들을 측정하기 위한 새로운 방법을 주장한다. 탈잉크 공장에서의 백수(white water)에 대한 플로팅 셀(flotation cell)들의 유입구 및 배출구에서 샘플들이 취해졌다. 표면들(친수성(hydrophilic) Au 및 소수성 폴리스티렌) 상에서 백수내에서 DCS(dissolved and colloidal substances)의 흡착 거동이 모니터링되었다. 그러나, 공개된 결과들은, 모출원에서 제안된 기법의 경우에 관찰된 것보다 수십배(orders of magnitude) 더 낮은, 센서의 매우 불량한 응답을 나타내었다. Tsuji 등은 관찰된 변화들이 마이크로스티키들에 의해 야기되었는지를 표시하지 않는다.

[0007] 수정 진동자 마이크로밸런스 센서의 표면 상의 유기 재료들의 퇴적은 알려져 있다. 그러나, 소수성 유기 재료들에 대한 표준 표면의 낮은 친화력으로 인해, 퇴적의 레이트는 보통 낮다.

[0008] 퇴적의 레이트에 영향을 미치는 QCM 표면의 코팅은 일반적으로 공지된 아이디어이다. 게다가, 목적이 다르기는 하지만, 예전에 수지를 포함하는 폴리머 코팅 조성물(모출원에서의 바람직한 코팅)이 설명되었다. 그러나, QCM을 사용하여 스티키 모니터링을 위한 센시타이징(sensitizing) 코팅을 효과적으로 제공하는, 특정하게 설계된 폴리머 및 폴리머들의 클래스의 적용 및 본원에서 전개되는 특정 방법의 코팅이 이제 식별된다.

[0009] 부가적으로, 펠프 슬러리들 내의 소수성 재료들(버진 펠프(virgin pulp) 내의 퍼치, 재생된 자료 내의 스티키들)은 비교적 낮은 표면 에너지를 갖는 것으로 알려졌고; 스티키들에 대해, 표면 에너지는 30 ~ 45 dynes/cm²의 범위 내에 있고, 예를 들어, 압감 접착제들(PSA: pressure-sensitive adhesives)에 대한 접성(tack)은 표면 에너지에 의존한다. 표면 에너지는 표면이 생성되는 경우에 발생하는 분자간 결합들의 분열(disruption)을 정량화(quantify)한다. 표면 에너지는 별크(bulk)에 비해 재료의 표면에서의 과도한 에너지로서 정의될 수 있다.

[0010] 따라서, 유기 재료들의 퇴적을 모니터링하는 효과적이고 향상된 방법이 요구된다. 더욱이, 제지 프로세스에서 유기 재료들의 퇴적을 방지/감소시키는 억제제들(inhibitors)의 효과를 모니터링하는 방법이 또한 요구된다. 더 나아가, QCM 기법을 사용하여 탈잉크화된 펠프 프로세스들에서 마이크로스티키들을 측정하는 방법이 궁극적으로 요구된다.

발명의 내용

[0011] 본 발명은, 코팅된 수정 진동자 마이크로밸런스 상으로의 퇴적의 레이트를 측정하는 것을 포함하는, 액체 또는 슬러리로부터의 소수성 재료들의 퇴적을 모니터링하기 위한 방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 수정 진동자 마이크로밸런스 상으로 수성 매질(aqueous medium) 내에 분산된 유기 재료들의 퇴적을 모니터링하기 위한 방법을 추가로 제공한다. 수정 진동자 마이크로밸런스는, 특정한 범위의 표면 에너지를 갖는 재료를 함유하는 층으로 코팅된 수성 매질와 접촉하는 상단 면을 갖는다. 수정 진동자 마이크로밸런스는 또한, 수성 매질로부터 격리된 하단 면을 갖는다.

[0013] 본 발명은 제지 프로세스에서 스티키들의 평가 및 관련된 소수성 퇴적 제어 처리들의 방법을 또한 제공한다. 모니터링은, 수정 진동자 마이크로밸런스 상으로 수성 매질로부터의 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 측정하는 단계, 수성 매질로부터의 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적을 감소시키는 억제제를 첨가하는 단계, 및 수정 진동자 마이크로밸런스의 코팅된 표면 상으로 수성 매질로부터의 적어도 하나의 유기 재료의 퇴적의 레이트를 재측정하는 단계를 포함한다. 수정 진동자 마이크로밸런스는 수성 매질에 접촉하는 상단 면을 기지며, 상기 상단 면은 실리콘(silicone)-함유 폴리머 또는 비-팽윤성(non-swelling) 예전시 수지를 함유하는 층으로 코팅된다. 수정 진동자 마이크로밸런스는 또한, 수성 매질로부터 격리된 하단 면을 갖는다.

[0014] 본 발명의 이익들 및 이점들은 다음의 상세한 설명 및 첨부 도면들을 검토한 후에 본 기술분야의 당업자들에게 더 쉽게 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015]

- 도 1은 예 1에 관련된 그래프이다.
- 도 2는 예 1에 관련된 그래프이다.
- 도 3은 예 1에 관련된 그래프이다.
- 도 4는 예 1에 관련된 그래프이다.
- 도 5는 예 1에 관련된 그래프이다.
- 도 6은 예 2에 관련된 그래프이다.
- 도 7은 예 3에 관련된 그래프이다.
- 도 8은 예 3에 관련된 그래프이다.
- 도 9는 예 3에 관련된 그래프이다.
- 도 10은 예 3에 관련된 그래프이다.
- 도 11은 예 4 및 비교 목적들을 위한 예 6에 관련된 그래프이다.
- 도 12는 예 5에 관련된 그래프이다.
- 도 13은 예 6에 관련된 그래프이다. 그리고,
- 도 14는 예 7에 관련된 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

- a. 정의들

[0017]

"제지 프로세스(paper-making process)"는, 수성 셀룰로오스 제지 자료를 형성하는 단계, 시트를 형성하기 위해 자료를 배수(draining)하는 단계, 및 시트를 건조시키는 단계를 포함하는, 펠프로부터 임의의 종류의 페이퍼 제품들(예를 들어, 페이퍼, 티슈, 보드 등)을 제조하는 방법을 의미한다. 제지 자료를 형성하는 단계, 배수하는 단계, 및 건조시키는 단계는 본 기술분야의 당업자들에게 일반적으로 알려진 임의의 종래의 방식으로 수행될 수 있다. 제지 프로세스는 또한, 펠핑 스테이지, 즉 목질 원료(woody raw material)로부터 펠프를 제조하는 것, 및 표백 스테이지, 즉 밝기(brightness) 개선을 위한 펠프의 화학적인 처리를 포함할 수 있다.

[0018]

"QCM"은 수정 진동자 마이크로밸런스(quartz crystal microbalance)를 의미한다.

[0019]

"DRM"은, Shevehenko, Sergey M.; Lu, Yu-Mei; Murcia, Michael J.; Rice, Laura E.; Mitchell, Carl의 Novel concepts for monitoring and control of deposits in the pulp and paper mills(Proc. 64th Appita Annual Conference and Exhibition (2010), 267-272) 및 Shevchenko, Sergey M.; Duggirala, Prasad Y.의 Deposit management for the bleach plant(PPTA Journal (2010), 22(1), 135-140)에서 설명된 퇴적 레이트 모니터(Nalco Company)를 의미한다. DRM은 QCM을 포함한다. 문헌들 양자 모두는 인용에 의해 본원에 포함된다.

[0020]

"SRM"은 스케일 레이트 모니터를 의미한다. 미국 특허 번호 제 6,375,829 호 및 미국 특허 제 6,942,782 호는 Nalco의 스케일 레이트 모니터를 설명하며, 인용에 의해 본원에 포함된다. SRM은 QCM을 포함한다.

[0021]

"RQCM"은 리서치 수정 진동자 마이크로밸런스(research quartz crystal microbalance)을 의미하며, 이는 캘리포니아 사이프러스의 Maxtek, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능하다.

[0022]

- b. 바람직한 실시예들

[0023]

QCM들은 제지 기술에서 알려져 있다. DRM들, SRM들, 및 RQCM들은 QCM들을 사용하는 기구들의 타입들의 예들이 있다. 일 실시예에서, 수정 진동자 마이크로밸런스의 상단 면은, 백금; 티타늄; 은; 금; 납(lead); 카드뮴; 이온들이 주입된 또는 주입되지 않은 다이아몬드-형 박막 전극들; 티타늄, 니오븀, 및 탄탈륨의 실리사이드들; 납-셀레늄 합금들; 수은 아말감들(mercury amalgams); 및 실리콘(silicone)으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 그 초과의 전도성 재료들로 구성된다.

[0024]

수정 진동자 마이크로밸런스의 상단 면을 비-팽윤성(non-swelling) 에폭시 수지 또는 실리콘 함유 폴리머를 함

유하는 층으로 코팅하는 것은 수정 진동자 마이크로밸런스의 표면에 대한 유기 퇴적물들의 접착을 용이하게 한다.

[0025] 수정 진동자 마이크로밸런스에 도포된 비-팽윤성 에폭시 수지는 수성 환경, 예를 들어 제지 프로세스에서의 수성 매질에서 실질적으로 팽윤하지 않는 특징을 갖는다. 본 기술분야의 당업자는 과도한 실험 없이 수지가 비-팽윤성인지를 결정할 수 있다.

[0026] 타겟 재료 및 센서의 표면들의 상호 접착은 QCM 모니터링에 대해 중요하다. 흔히, 재생 자료에서의 스티키들과 같은 펠프 슬러리들에서의 소수성 재료들은 고도로 소수성이고, 낮은 표면 에너지들을 갖는 것으로 여겨지며, 따라서, 이들의 수집을 위해서 매우 소수성이 낮은 표면-에너지의 표면들(low-surface-energy surfaces)이 사용되어야만 한다. 이러한 아이디어는 Tsuji 등에 의해 사용되는 방법 및 매크로스티키들(macrostickies)에 대한 몇몇 종래의 쿠폰(coupon) 방법들 보다 못하다. 사실상, 그러한 재료들은 금속 표면들에 대해 매우 낮은 친화력을 갖는다. 그러나, QCM 코팅에 대한 더 나은 재료 선택은 가장 소수성인 것에 있는 것이 아니라, 피치 및 스티키들 그 자체들에 대한 표면 에너지들에서와 유사하게, 중간의 소수성을 갖는 재료에 있다. QCM 코팅에 대한 더 우수한 재료들은 34 - 49 dynes/cm² 의 범위 내의 표면 에너지를 갖는다.

[0027] 일 실시예에서, 수지는, 크레졸-노볼락 에폭시 수지; 폐놀 노볼락 에폭시 수지; 비스페놀 F (4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'- 디하이드록시디페닐메탄들 또는 이들의 혼합물) 에폭시 수지; 다헥(polynuclear) 폐놀-글리시딜 에테르-유도 수지; 테트라글리시딜메틸렌디아닐린(tetraglycidylmethylenedianiline)-유도 수지; 트리글리시딜-p-아미노페놀 유도 수지; 트리아진-유도 수지; 및 히단토인 에폭시 수지로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0028] 다른 실시예에서, 수지는, 에피클로로하이드린 및 4,4'-디하이드록시-2,2-디페닐프로판(비스페놀 A; 또한 2,4'- 또는 2,2'-이성질체들을 함유할 수 있음)으로부터 유도된다.

[0029] 다른 실시예에서, 수지는, 방향족 백분(aromatic backbone), 지방족 백분, 환형지방족(cycloaliphatic) 백분, 또는 헤테로사이클릭(heterocyclic) 백분을 함유한다.

[0030] 실리콘 함유 폴리머는 또한, 수정 진동자 마이크로밸런스의 표면에 도포될 수 있다.

[0031] 일 실시예에서, 실리콘 함유 폴리머는 실리콘 고무 및 상온 경화성(room temperature vulcanizing) 실리콘 고무로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0032] 셀룰로오스 코팅은 또한, 수정 진동자 마이크로밸런스의 표면에 도포될 수 있다.

커플링제(coupling agent)는 QCM 표면에 수지의 접착을 용이하게 하기 위해 이용될 수 있다.

[0033] 삭제

[0034] 일 실시예에서, 커플링제는 3-글리시독시프로필트리메톡스-실란이며, 이는, DOW CORNING Z-6040® SILANE으로서 Dow Corning® Corporation으로부터 입수가능하다. DOW CORNING Z-6040® SILANE은 해테로 이작용기(heterobifunctional) 커플링제이다.

[0035] 추가적인 실시예에서, DOW CORNING Z-6040® SILANE은, 산성화된 물 내의 0.1 - 0.5 % 용액으로서 준비되고, 결정의 활성 페이스(active face)에 도포되고, 그 후 실란을 도포한 후에, 결정은 104°C - 121°C에서 건조되어, 석영 결정에 공유 링크된(covalently linked) 에폭시드 기능화(functionalized) 표면을 초래한다. 그 후에, 표면은 에폭시의 얇은 층으로 코팅된다.

[0036] 에폭시 수지 및 실리콘 함유 폴리머는, 본 기술분야의 당업자에게 명백할 다양한 방법들에 의해 QCM 표면에 도포될 수 있다.

[0037] 일 실시예에서, 에폭시 수지 또는 실리콘 함유 폴리머는 드롭 코팅(drop coating) 방법 또는 스판 코팅 방법에 의해 QCM 표면에 도포된다.

[0038] 에폭시 수지 또는 실리콘 함유 폴리머가 QCM 표면에 도포된 후에, 에폭시 수지 및 실리콘 함유 폴리머는 강화/hardened/cured)된다.

[0039] 에폭시 수지는 경화제(curing agent)에 의해 강화/경화된다. 이용되는 경화제의 타입은 과도한 실험 없이 본 기술분야의 당업자에게 명백할 것이고, 수지가 경화/강화된 비-팽윤성 수지가 되도록 선택된다.

- [0040] 실리콘 함유 폴리머는 경화제를 요구하지 않는다. 실리콘 함유 폴리머는, QCM 표면에 대한 그 실리콘 함유 폴리머의 도포에 이어서 그 실리콘 함유 폴리머가 강화되도록 선택되어야 한다. 이것은 과도한 실험 없이도 결정될 수 있다.
- [0041] 일 실시예에서, 경화제는 짧은 사슬(short chain) 지방족 폴리아민들; 옥시알킬화된(oxyalkylated) 단쇄 폴리아민들; 긴 사슬(long chain) 폴리아민 부가체들(adducts); 방향족 폴리아민들; 폴리아미노아미드들; 및 폴리티올들(polythiols)로 구성된 그룹으로부터 선택된다.
- 유기 재료들의 다양한 타입들 및 조합들이 제지 프로세스에서 존재한다. 본 개시물에서 구체화되는 방법들은 하나 또는 그 초과의 유기 재료들/유기 재료들의 조합들의 퇴적을 모니터링하는 역할을 한다.
- [0042] 삭제
- [0043] 일 실시예에서, 유기 재료들은 소수성이다.
- [0044] 제지 프로세스에서, 유기 재료들은 자연(natural) 및/또는 합성 오염물들을 포함한다. 합성 오염물들이라는 가장하에, 스티키들 및 태키들이 존재한다. 화이트 피치는 스티키들 및 태키들에 상관되는 공통 용어이다.
- [0045] 일 실시예에서, 스티키들은 마이크로스티키들이다.
- [0046] 다른 실시예에서, 마이크로스티키들은 사이즈가 대략 0.10 – 0.15 mm를 초과하지 않는다.
- [0047] 다른 실시예에서, 스티키들 및 태키들은 인쇄 잉크의 성분들이다.
- [0048] 다른 실시예에서, 스티키들 및 태키들은 접착제들; 코팅 결합제들; 스티렌 부타디엔 고무; 에틸렌 비닐 아세테이트; 폴리비닐 아세테이트; 폴리비닐 아크릴레이트; 폴리비닐 부티랄; 폴리부타디엔; 왁스(wax); 알카드 수지들; 폴리올 아크릴레이트들; 및 사이징 케미컬(sizing chemical)들로 구성된 그룹으로부터 선택된다.
- [0049] 자연 오염물들이라는 가장하에, 자연 우드 피치(wood pitch)가 존재한다. 하나 또는 그 초과의 유기 재료들의 퇴적은 제지 프로세스에서의 다양한 위치들에서 모니터링될 수 있다.
- [0050] 일 실시예에서, 모니터링은 제지 프로세스에서, 펄프 프로세싱; 재생(recycling); 리파이너(refiner); 리펄퍼(repulper); 표백 체스트(bleaching chest); 탈잉크 스테이지; 워터 루프(water loop); 페이퍼 또는 티슈 머신의 헤드박스; 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 위치에서 발생한다.
- [0051] 본 발명에 포함되는 제지 프로세스들은, 재생된 펄프 및/또는 손지(broke)를 수반하는 제지 프로세스들, 및 보드 생산을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.
- [0052] 제지 프로세스에서의 수성 매질은 액체들 및 슬러리들을 포함한다. 일 실시예에서, 수성 매질은 펄프 슬러리이다.
- [0053] 제지 프로세스에서 유기 재료들의 퇴적을 감소시키기 위해, 다양한 타입들의 억제제들이 제지 프로세스에 첨가된다. 억제제들은 제지 프로세스에서 원치 않는 유기 재료들의 퇴적을 감소/제거하는 역할을 한다. 예를 들어, 유기 재료들의 퇴적을 감소시키기 위해 현재 채용되는 다수의 안티(anti)-피치 또는 안티-스티키 처리들이 존재한다. 따라서, 본 발명의 프로토콜(protocol)들을 사용함으로써, 이들 억제제들의 효험이 결정될 수 있다. 더 구체적으로, 본 발명의 모니터링 프로시저들로부터 획득된 정보에 기초하여, 페이퍼 케미스트리 프로그램들이 개발될 수 있다. 더욱이, 제지 프로세스가 더 비용-효율적이고, 더 효과적이게 되며, 더 우수한 페이퍼 제품을 생산하게 제지 프로세스에 첨가되는 케미스트리의 제어 뿐아니라 모니터링을 제공하도록, 피드백 프로토콜들이 전개될 수 있다.
- [0054] 예들
- [0055] 다음의 기법들은 아래에서 논의되는 실험들에서 이용되었다. DRM, SRM, 및 RQCM 실험들에서 사용된, 결정들을 코팅하기 위한 방법은, 센서로부터 제거되는 경우에 결정 상에 에폭시 수지를 스핀 코팅하는 것에 기초하였다. 결정들은, 아세톤에 이어서 0.5N HCl 및 탈이온수("DI") 물로 세척함으로써, 임의의 유기 오염물들이 세정되었다. 깨끗한(clean) 결정들은 질소의 유동 하에서 건조되었고, 스핀 코터에 피팅(fit)되었다. 2-파트(two-part) 에폭시 수지가 10 중량%의 농도로 아세톤 또는 테트라하이드로푸란(THF)에서 균질화되었다

(homogenized). 예폭시 용액이 결정의 상단 면 상에 전체 표면을 덮도록 퇴적되었다. 결정이 50 초 동안 2500 RPM(revolutions per minute)으로 회전되어, 얇은 예폭시 층이 산출되었으며, 상기 얇은 예폭시 층은 3일 동안 상온에서 경화되게 두었다.

[0056] 결정이 기구에서 고정되었던 경우들에서는, 상이한 접근법이 예폭시 코팅을 도포하기 위해 사용되었다. 결정의 표면은 DRM, SRM, 및 RQCM에 대한 결정들과 동일한 방식으로 세정되었지만, 균질화된 2 파트 예폭시는 아세톤 또는 THF에서 5 중량%의 농도로 추가로 회석되었다. 용액의 확산을 촉진하기 위해, 결정의 표면 위 대략 6 인치로부터 결정의 표면상에 대략 100 마이크로리터의 이 용액이 드롭되었다. 아세톤의 급속한 증발 후에, 결정의 표면 상에 퇴적된 예폭시의 결과적인 얇은 층은 3일 동안 상온에서 경화되게 두었다.

[0057] 프로토콜 A

퇴적을 시뮬레이팅하기 위해, 유화된(emulsified) 아크릴레이트 마이크로스피어들(microspheres)로 구성된 모델 스티키 서스펜션(suspension)이 0.3 내지 3 %의 농도(consistency)로 펄프의 서스펜션에 첨가되었다. 퇴적의 레이트에 대한 테스트되는 시스템에서의 펄프 농도의 효과는 공장 애플리케이션들을 위한 모니터링 기법들의 개발에 관련된 중요한 문제이다. 자석 교반기(magnetic stirrer)를 채용하는 표준 DRM 또는 SRM 배치(batch) 시스템은 펄프가 매우 낮은 농도로 존재하는 경우에는 양호하게 작동하지만, 더 높은 농도의 슬러리들을 분석하기에는 적합하지 않다. 이 시스템은 모터에 연결된 와이드 프로펠러 교반기(wide propeller stirrer)를 사용함으로써 변형되었다. 셀은 스탠드(stand)에 견고하게 부착되었고, 교반기는 가열 로드(heating rod)에 의해 통상적으로 사용되는 리드(lid) 내의 슬롯을 통해 셀에 도달되었다. 이 시스템은 5 % 농도에 달하는 펄프에 대해 400 RPM의 균일한 교반(stirring)을 제공하였다.

[0059] 아크릴 접착제로 구성된 마이크로스티키들의 에멀젼(emulsion)은 슬러리의 0.25 중량%의 농도로 교반 펄프 슬러리에 사전-혼합(pre-mix)되었다. 그 후에, 결정 표면상의 질량(mass) 퇴적이 시간의 함수로서 SRM으로 모니터링되었다. 진행 중인 실험 동안에 접착성 에멀젼에 따른 시스템의 스파이킹 효과가 또한 기록되었다. 퇴적물 제어 케미스트리들의 효과들을 관찰하기 위해, 아크릴 접착제가 섞인(dosed with) 슬러리들이 또한, 스티키 억제제로 사전-처리되었고, 처리되지 않은 실험들과 동일한 방식으로 모니터링되었다.

[0060] 프로토콜 B

[0061] 이들 실험들에서는, 특수하게 다자인된 유동 셀이 사용되었다. 이 셀은, 제지 공장(paper mill)에 설치되는 경우에 센서가 겪는 조건들을 모방하는 것에 관해, 유동 펄프 슬러리들 상에서 측정들이 이루어지게 한다. 그 셀은 배수 밸브(drain valve) 및 모터에 연결된 와이드 프로펠러 교반기에 피팅된 케틀(kettle) 내의 펄프 슬러리의 리저브(reserve)로 구성된다. 밸브는, 온도 센서 및 3개의 개별적인 QCM 센서들을 수용하기 위한 부품(fittings)을 갖는, 내경이 2.6cm인 55cm 길이의 관형(tubular) 셀을 통해 스톡(stock)의 유동을 끌어올리는 (drive up) 원심 펌프(centrifugal pump)에 연결된다. 유동 셀을 벗어날 때, 슬러리는 재순환을 위한 리저브 케틀로 호스를 통해 다시 가이딩된다. 퇴적 및 온도는 Maxtek RQCM 기구를 사용하여 모든 3개의 결정들에 대해 연속적으로 기록되었다. 이 시스템을 이용하여, 헤드박스 농도(0.1 - 0.5 %)와 비슷한 농도들을 갖는 펄프 슬러리들에 대해 데이터가 수집되었다. 3개의 센서들이 동일한 유동 펄프 서스펜션에 노출되면서, 유인(attracting) 마이크로스티키들에서의 상이한 코팅들의 유효성이 직접 평가될 수 있다. 본원에서 설명된 예폭시 코팅을 Method For Measuring Microstickies Using Quartz Crystal Microbalance With Dissipation Monitoring(Kami Parupu Kenkyu Happyokai Koen Yoshishu 73, 126-129 (2006))에서 Tsuji 등에 의해 제안된 폴리스티렌 코팅 및 코팅되지 않은 결정과 비교하면, 유동 셀에 이들 3개의 센서들에 피팅되었고, 유동 펄프 슬러리로부터의 스티키 퇴적이 시간에 걸쳐 모니터링되었다. 이 실험은 문헌에서 설명된 것에 비해 제안된 방법의 상당한 이점을 증명하였다. 개별적 비교 연구에서, 유동 펄프 슬러리 대신에 백수로부터의 퇴적을 모니터링하기 위해 동일한 3개의 결정들이 사용되었다.

[0062] 프로토콜 C

[0063] 이 애플리케이션에서, RQCM이 프로토콜 B에서 설명된 셀에 피팅되고, 펄프 라인 또는 페이퍼/티슈 머신에 설치되어(사이드스트림(sidestream) 연결), 슬러리(공장 용수(mill water))의 연속적인 유동을 보장한다. 펄프 슬

러리가 2.0 - 3.0 분당 갤런(gpm: gallons per minute)의 레이트로 센서들의 페이스들에 의해 유동함에 따라, 퇴적이 연속적으로 기록된다.

[0064] 예 1

프로토콜 A에 대해 SRM을 사용하여, Nalco 케미스트리들의 존재 및 부재 시의 인공 스티키들(아크릴 접착제)에 대한 친화력에 대해 에폭시-코팅된 결정들이 스크리닝되었다. 처리되지 않은 경우에, 인공 스티키들은 에폭시-코팅된 결정 상에 축적되었다. 도 1 및 도 2에서 도시된 바와 같이, 일리노이 네이퍼빌의 Nalco Company로부터 입수가능한 계면 활성제(surfactant)인 **DVP60002**의 존재 시에, 인공 스티키들은 에폭시 코팅된 결정에 대해 친화력을 갖지 않는다.

도 3에서 도시된 바와 같이, 에폭시에 대한 가능한 대안으로, 인공 스티키들에 대한 친화력에 대해 포지티브(positive)로 테스트된, Dow Corning Corporation으로부터 입수가능한 상온 경화성(room temperature vulcanizing; RTV) 실리콘으로 결정이 코팅되었다. 계면 활성제 **DVP60002**를 함유하는 회색 펄프 슬러리에 대한 블랭크(blank) 실험에서, 도 4에서 도시된 바와 같이, 질량은 시간에 걸쳐 증가하고 있었다. 계면 활성제가 없다면, 질량 증가가 관찰되지 않고, 따라서, 소수성 RTV 실리콘 코팅된 결정이 슬러리로부터 계면 활성제를 뽑아내는 것으로 보인다.

상이한 조성들의 스티키들에 대한 친화력에 대해 결정 코팅들을 테스트하기 위한 시도에서, 인공 스티키 지료는 무지(plain) 카피 페이퍼를 갖는 접착성 라벨들, 및 3M Corporation의 Post-It® 메모지들을 리펠링함으로써 생성되었다. 리펠링된 지료는 0.5 % 농도로 회색되었고, RQCM을 사용하여 에폭시 코팅된 및 코팅되지 않은 결정들로 테스트되었다. 도 5에서 도시된 바와 같이, 에폭시-코팅된 결정은 상당히 더 많은 양의 질량("스티키들")을 수집하였다. 샘플들이 리펠퍼로부터 생성된 직후에 측정들이 이루어졌고, 결정 상의 질량의 대부분은 처음 30 분 내에 축적되었다. 이것이 리펠링으로부터의 높은 전단력들(shear forces) 후의 스티키들의 불안정성으로 인한 것이었는지를 테스트 하기 위해, 리펠링 후에, 에폭시-코팅된 결정으로 측정하기 전에, 슬러리가 1.5 시간 동안 교반되었다. 퇴적에서 유사한 경향이 관찰되었고, 이는 용액 내에서 안정한 스티키들을 검출하는 에폭시-코팅된 결정의 능력을 증명한다.

[0068] 예 2

프로토콜 B를 사용하여, 수성 환경에서의 폴리머 코팅의 팽윤성의 효과들이 재순환 유동 셀 및 RQCM을 사용하여 크래프트(Kraft) 슬러리(0.5 % 농도) 및 탈이온수에서 테스트되었다. 도 6에서 도시된 바와 같이, 결과들은, 팽윤으로부터의 신호가 마이크로스티키들로부터 관찰된 퇴적과 비교하여 최소치인 것을 명확하게 나타낸다.

[0070] 예 3

프로토콜 B를 사용하여, 코팅들은 유인 마이크로스티키들에서 이들의 유효성들에 대해 스크리닝되었다. 결과들이 도 7, 도 8, 및 도 9에 도시된다. PVC 및 폴리스티렌은, 슬러리들 또는 연마성이 더 적은(less abrasive) 백수(whitewater) 내의 마이크로스티키들을 유인하기 위한 코팅으로서, 상당한 반응을 나타내지 않는다.

도 10에서 도시된 바와 같이, 측정 전에 계면 활성제로 슬러리를 사전-처리하는 것은 에폭시 코팅된 결정 상의 퇴적을 95 % 초과만큼 감소시킨다.

[0073] 예 4

프로토콜 A에 대해 SRM을 사용하여, 합성 피치 축적이 벤치톱 실험에서 모니터링되었다. 1 % 합성 피치 용액이, 633ml 이소프로판올에 5g 합성 소프트우드(softwood) 피치(50% 아비에트 산(abietic acid), 10% 올레산(oleic acid), 10% 팔미트산(palmitic acid), 10% 콘 오일(corn oil), 5% 오레일 알코올(oleyl alcohol), 5% 메틸 스테아레이트(methyl stearate), 5% 베타-시토스테롤(beta-sitosterol), 및 5% 콜레스테릴 카프론산염(cholesteryl caproate)의 균질화된 혼합물)를 혼합함으로써 준비되었다. 1 ml의 이 용액은 pH 7.3으로 10L의

탈이온수(DI water)에 첨가되었다. 염화 칼슘의 용액(5000 ppm의 Ca 이온들, 50 ml)이 첨가되었다.

[0075] 도 11에서 도시된 바와 같이, 연마된 금 표면을 갖는 코팅되지 않은 결정과 비교하여, 예전시 코팅된 결정은 수성 환경에서 우드 피치를 검출하기 위한 증가된 민감도를 갖는다. 합성 피치의 농도는 이 실험에서 매우 낮은 레벨로 의도적으로 유지되었다. 높은 농도들에서 QCM을 사용하여 우드 피치가 모니터링될 수 있지만, 낮은 농도들에서는 그렇지 않다. 실험은, 청구되는 방법이 방법의 민감도를 개선하고, 따라서, 그러한 모니터링을 가능하게 하는 것을 보여준다.

[0076] 예 5

[0077] 프로토콜 A에 대해 SRM을 사용하여, 낮은-밀도 폴리에틸렌(LDPE)이 또한, 재생된 자료로부터 마이크로스티키들을 유인하기 위한 결정 코팅으로서 테스트되었다. 가설은 소수성 마이크로스티키들이 높은 소수성의 LDPE 코팅된 결정에 유인될 것이라는 것이라는 것이다. 도 12에서의 결과들은 그렇지 않다는 것을 나타낸다.

[0078] 예 6

[0079] DRM 셋업을 사용하여 벤치톱(benchtop) 실험에서 합성 피치 축적이 모니터링되었다. 1% 합성 피치 용액이, 633ml 이소프로판올에 5g 합성 소프트우드 피치(50% 아비에트 산, 10% 올레산, 10% 팔미트산, 10% 콘 오일, 5% 오레일 알코올, 5% 메틸 스테아레이트, 5% 베타-시토스테롤, 및 5% 콜레스테릴 카프론산염의 균질화된 혼합물)를 혼합함으로써 준비되었다.

[0080] 예 4 및 도 11에서 도시된 바와 같이, 연마된 금 표면을 갖는 코팅되지 않은 결정과 비교하여, 예전시 코팅된 결정은 수성 환경에서 우드 피치를 검출하기 위한 증가된 민감도를 갖는다. 합성 피치의 농도는 이 실험에서 매우 낮은 레벨로 의도적으로 유지되었다. 높은 농도들에서 QCM을 사용하여 우드 피치가 모니터링될 수 있지만, 낮은 농도들에서는 그렇지 않다. 실험은, 청구되는 방법이 방법의 민감도를 개선하고, 따라서, 그러한 모니터링을 가능하게 함을 보여준다.

[0081] 예 6에 대해, 1000 ml의 0.5 % 소프트우드 크래프트 펄프 슬러리가 DRM 기구의 벤치톱 셀에 배치되었다 (Shevehenko, Sergey M.; Duggirala, Prasad Y.의 Deposit management for the bleach plant(IPPTA Journal (2010), 22(1), 135 - 140)에서 도 3a 참조). 혼합 하에서, 케미컬(샘플에 300 ppm 제품 농도를 제공하는 3 ml) 그리고, 5 분 후, 이소프로판올 내의 1% 합성 소프트우드 피치 용액(Nalco 제제(formulation) TX-6226) 100ml가 첨가되었다. 균질화 시에, 염화 칼슘의 (Ca++ 이온들로) 5000 ppm 용액 5 ml이 첨가되었고, 희석 염산으로 pH가 3.5로 조정되었다. 퇴적물 축적은 연속 모드로 퇴적물 레이트 모니터를 사용하여 기록되었다. 코팅되고 연마되지 않은, 코팅되지 않고 연마되지 않은, 그리고 코팅되지 않고 연마된 Au/Ti 센서 결정들에 대해, 동일한 테스트가 수행되었다.

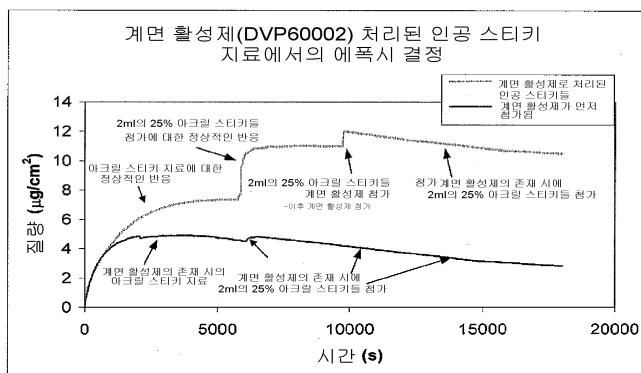
[0082] 도 13은 코팅되지 않은 그리고 코팅된 결정들을 사용하는 표준 벤치톱 실험들에서의 합성 피치의 축적을 예시한다. 이 그래프는 제안된 표면들과 더 높은 표면 에너지들을 갖는 표면들 간의 차이를 예시한다. 도 13에서 라인들에 의해 도시된 레이트들은 다음과 같다: 코팅된 것: 코팅되지 않고 연마되지 않은 것은 17:1, 코팅된 것: 코팅되지 않고 연마된 것은 21:1, 코팅되지 않고 연마되지 않은 것: 코팅되지 않고 연마된 것은 1.25:1. 테스트는, 코팅이 소수성 퇴적물들에 대해 민감도에 있어 거의 20배 증가를 제공하는 것을 보여준다. 이는 피치 테스트이지만, 스티키들에 대한 효과가 유사할 것이라고 적절하게 추정될 수 있다.

[0083] 예 7

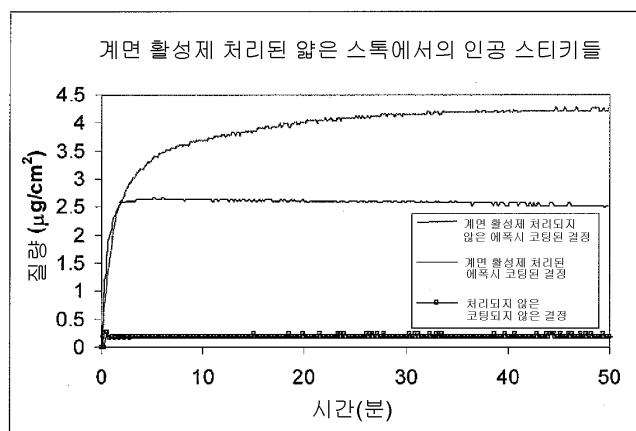
[0084] 이 애플리케이션에서, 수성 펄프 슬러리의 연속적인 유동을 보장하기 위해, 온-라인 DRM 기구가 슬립스트림 (slipstream) 연결을 통해 펄프 라인 또는 페이퍼 머신에 직접적으로 연결되었다. 펄프 슬러리가 5.0 분당 갤런(gpm)의 레이트로 센서의 페이스들에 의해 유동함에 따라 퇴적이 연속적으로 기록되었다. 도 14는 제안된 표면들과 더 낮은 표면 에너지들을 갖는 표면들 간의 차이를 예시한다.

도면

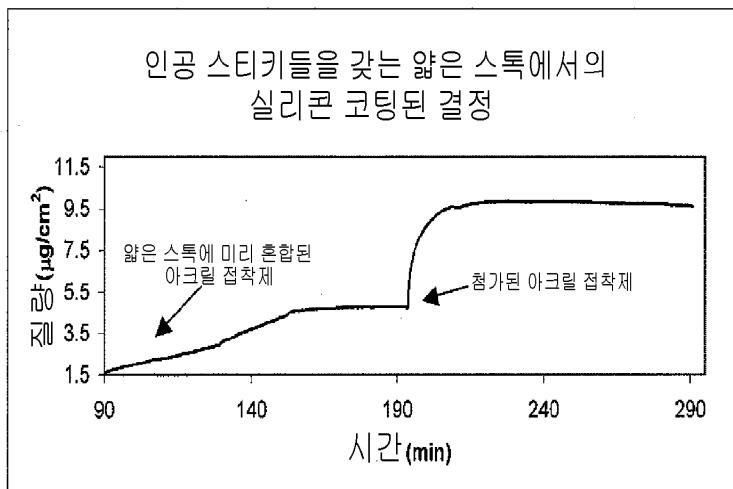
도면1



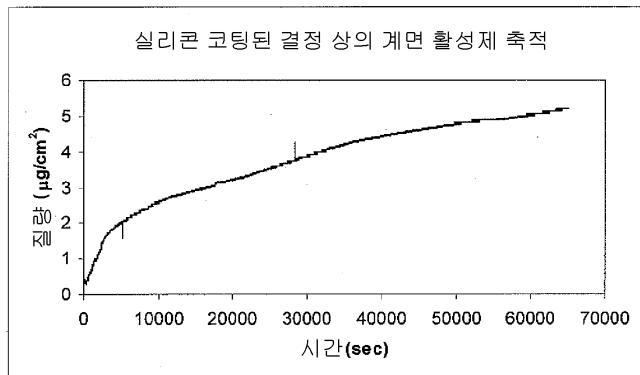
도면2



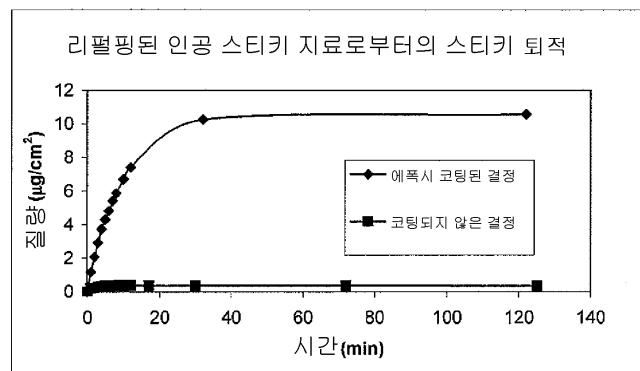
도면3



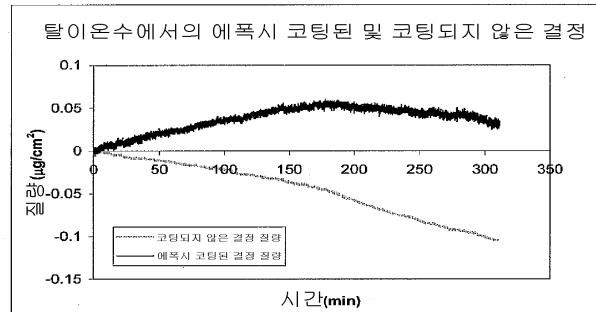
도면4



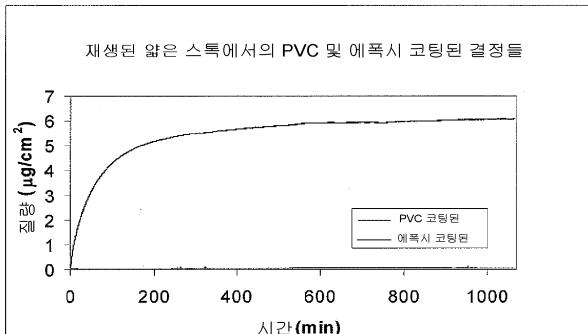
도면5



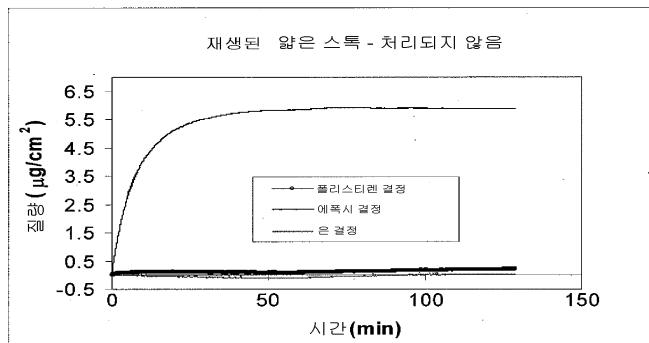
도면6



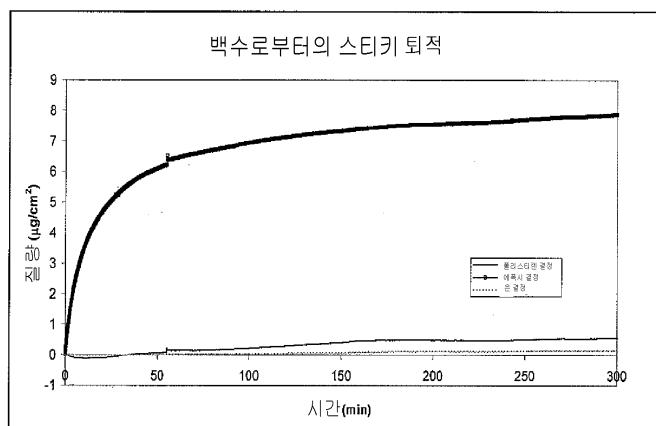
도면7



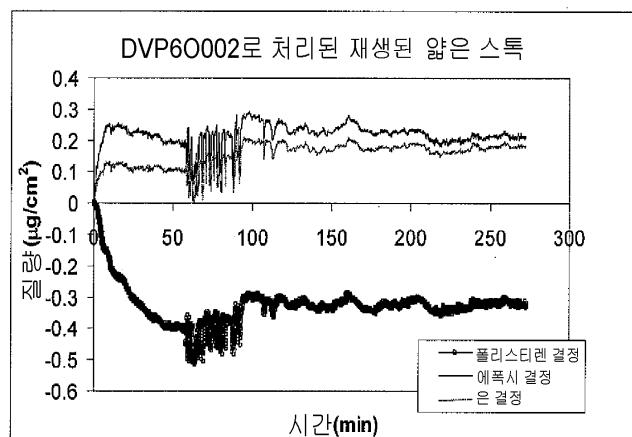
도면8

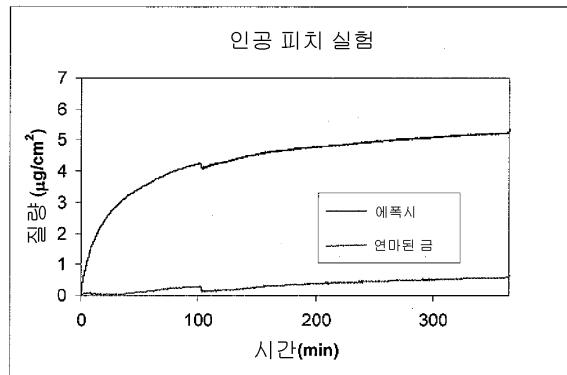
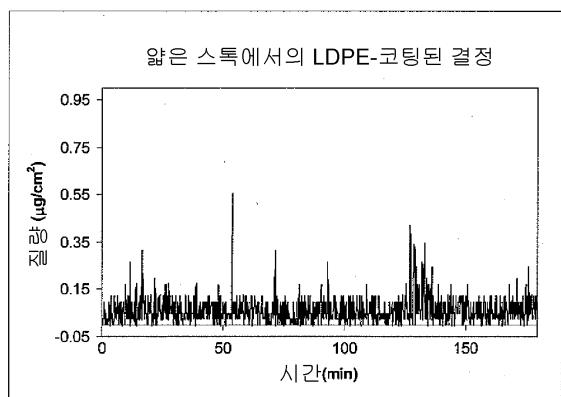
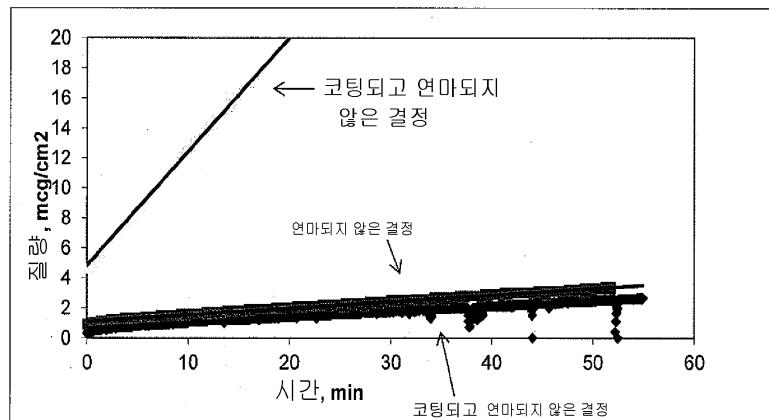


도면9



도면10



도면11**도면12****도면13**

도면14

