



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0083902
(43) 공개일자 2022년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/10 (2006.01) B01D 61/00 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/10 (2013.01)
B01D 61/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0173306

(22) 출원일자 2020년12월11일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

박희등

경기도 성남시 분당구 정자일로 27, 1406호

손봉비

서울특별시 동대문구 제기로4가길 4, 101호

이정훈

서울특별시 송파구 문정로 83, 125동 704호

(74) 대리인

정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 중간층 구조를 포함하는 박막 복합 분리막의 제조방법 및 이의 응용

(57) 요약

본 발명은 중간층 구조를 포함하는 고성능의 박막 복합 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 자세하게는 1차원 나노 물질인 탄소 나노튜브 (carbon nanotube, CNT) 및 2차원 나노 물질인 맥신 (MXene)을 혼합하여 다공성 지지체 표면에 코팅한 뒤, 계면중합을 이용하여 활성층을 형성하는 단계를 포함하고, 수투과성 및 염선택성을 향상시킬 수 있는 역삼투, 정삼투, 나노여과용 박막 복합 분리막의 제조방법 및 이의 응용에 관한 것이다.

대표도 - 도1

(a) 기존 박막 복합막의 제조방법



(b) 중간층 구조를 포함하는 복합막의 제조방법



(52) CPC특허분류

B01D 61/025 (2013.01)
B01D 61/027 (2013.01)
B01D 67/0093 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
B01D 71/02 (2013.01)
B01D 71/021 (2013.01)
C02F 1/441 (2013.01)
C02F 1/442 (2013.01)
C02F 1/445 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345321141
과제번호	2020R1A6A1A03045059
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중점연구소지원(이공계분야)
연구과제명	미래건설환경융합연구소
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

청구범위유예 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 중간층 예비 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 중간층 예비 용액을 다공성 지지체 표면에 코팅하는 단계; 및
- (c) 상기 코팅된 다공성 지지체 상에 선택층/활성층을 형성하는 단계를 포함하는 복합 분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중간층 예비 용액은 ZnO, TiO₂, 탄소나노튜브, 그래핀 옥사이드(GO), 맥신(MXene), MoS₂, 폴리도파민(polydopamine) 및 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 PSF(polysulfone), SPSF(sulfonated polysulfone), PES(polyethersulfone), SPES(sulfonated polyethersulfone), PVDF(polyvinylidene fluoride), PAN(polyacrylonitrile) 및 PTFE(polytetra fluoroethylene)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코팅은 진공 여과(vacuum filtration), 스프레이(spray), 전자방사(electrospinning) 및 브러시(brush)로 이루어진 군에서 선택되는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 복합 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 선택층/활성층은 계면중합(interfacial polymerization), 디핑(dipping), 층상조립(layer-by-layer) 및 이중층-슬롯코팅(dual layer slot coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 방법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 복합 분리막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 계면중합에 의한 선택층/활성층은 i) 극성용매에 제1 단량체가 용해되어 있는 극성용액과 비극성용매에 제2 단량체가 용해되어 있는 비극성용액 사이에 계면을 형성하는 단계; 및 ii) 상기 형성된 계면에서 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체 간의 중합반응을 유도하여 선택층을 형성시키는 단계;에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 복합 분리막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제1 단량체는 방향족 및 지방족 아민, 알코올 또는 하이드록실 말단기를 가지는 분자, MPD(m-phenylene diamine), OPD(1,2-phenylene diamine), PPD(1,4-phenylene diamine), MDA(methane diamine), MXDA(M-xylene diamine), IPDA(isophoroediamine), DETA(diethylene triamine), TETA(triethylene tetramine),

EDA(ethylenediamine), DEPA(diethyl propyl amine), PIP(piperazine), PEI(Polyetherimide) 및 N-AEP(N-aminoethyl piperazine), PVA(polyvinyl alcohol)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 복합 분리막의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 제2 단량체는 아실 클로라이드 말단기를 가지는 분자, TMC(trimesoyl chloride), PC(phthaloyl chloride), IPC(isophthaloyl chloride), TPC(terephthaloyl chloride) 및 HTC(cyclohexane-1,3,5tricarboxyl chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 복합 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 중간층 구조를 포함하는 고성능의 박막 복합 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 자세하게는 1차원 나노 물질인 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 및 2차원 나노 물질인 맥신(MXene)을 혼합하여 다공성 지지체 표면에 코팅한 뒤, 계면중합을 이용하여 활성층을 형성하는 단계를 포함하고, 수투과성 및 염선택성을 향상시킬 수 있는 역삼투, 정삼투, 나노여과용 박막 복합 분리막의 제조방법 및 이의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 정삼투(forward osmosis) 공정은 외부 구동압력 없이 염도가 낮은 쪽(피드용액)의 물이 삼투압에 의해 자발적으로 반투과성 분리막을 통과하여 염도가 높은 쪽(유도용액)으로 이동하여 피드용액을 농축 및 유도용액을 희석할 수 있는 공정 기술로서, 기존 역삼투 및 나노여과 공정보다 에너지 소비를 절감하고 막오염을 낮출 수 있기 때문에 정삼투 공정 및 정삼투를 이용한 하이브리드 공정은 해수 및 하폐수 전처리, 유용자원 회수, 농업용 비료 희석 등 광범위한 분야에 활발히 연구 및 적용되고 있다.
- [0003] 이러한 정삼투용 분리막은 역삼투용 분리막과 유사하게, 다공성 지지체와 선택층으로 구성된 박막 복합체(thin-film composite, TFC)의 형태로 개발되어 오고 있으며, 이와 더불어 나노물질을 이용하여 지지체 또는 선택층을 개질하는 박막 나노 복합막(thin-film nanocomposite, TFN) 형태로 개발되는 것이 일반적이다.
- [0004] TFC 및 TFN 분리막은 넓은 범위의 운전 pH (pH 2 - 11), 그리고 60 ℃ 수준의 순수한 내열성을 갖지만 수투과성-염선택성(permeability-selectivity) 트레이드 오프(trade-off)로 인해 공정 적용에 제한을 받고 있다. 즉, TFC 및 TFN 분리막은 일정 수준이상의 염 선택 성능 조건에서, 상대적으로 낮은 수투과성(1-20 LMH/bar)을 갖는다는 단점을 가지고 있다.
- [0005] 이러한 정삼투용 분리막의 수투과성과 염선택성을 증가시키기 위해서는 선택층 뿐만 아니라 다공성 지지체의 개선이 필요하다. 지지체 내부의 정삼투공정의 효율을 떨어뜨리는 농도분극(internal concentration polarization, ICP) 현상을 최소화시키기 위해서는 일반적으로 사용되는 한외여과막(ultrafiltration, UF)을 대신하여 폴리에테르설폰(polyethersulfone) 정밀여과막(microfiltration, MF)과 같이 기존의 UF막보다 기공도가 높고 친수성이 높은 지지체를 사용하는 것이 바람직하다. 다만, 이러한 기공도가 높고 표면 공극이 큰 지지체를 이용하면 도 1 (a)에 도시된 것과 같이 폴리아미드 선택층이 쉽게 지지체 내부에 침투하여, 선택층의 실질적인 두께가 증가하여 수투과성 감소되는 문제를 수반한다.
- [0006] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점(trade-off, ICP 등)을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 공극이 큰 정밀여과막을 지지체로 폴리아미드를 선택층으로써 적용하지만, 두 층 사이에 중간층 구조를 포함하는 박막 복합 분리막의 제조방법을 개발하고, 상기 중간층 구조를 포함된 분리막이 중간층 구조가 포함되지 않은 분리막보다 성능이 뛰어날 뿐만 아니라, 유용 자원 회수 및 비료 희석 등 다양한 분야에 응용 적용이 가능함을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 중간층 구조를 포함한 높은 수투과성 및 염선택성을 가지는 박막 복합 분리막의 제조방법을

제공하는 데 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 분리막을 이용한 환경응용(유용 자원 회수 및 비료 회석 등)을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 다음의 단계를 포함하는 중간층 구조를 가진 복합 분리막의 제조방법을 제공한다:

[0010] (a) 중간층 구조 형상을 위해서 중간층 예비 용액을 제조하는 단계;

[0011] (b) 상기 중간층 예비 용액을 다공성 지지체 표면에 코팅하는 단계; 및

[0012] (c) 상기 중간층이 코팅된 지지체 위에 선택층/활성층을 형성하는 단계.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계의 중간층 예비 용액은 나노입자(ZnO , TiO_2), 1차원(SWCNT, MWCNT), 2차원(GO, MXene, MoS_2) 나노물질 및 그의 개질된 나노물질, 또는 계면 코팅을 할 수 있는 고분자(polydopamine, polyvinyl alcohol) 등을 포함하는 소재일 수 있다.

[0014] 본 발명에 따르면, 상기 (b) 단계의 지지체는 PSF(polysulfone), SPSF(sulfonated polysulfone), PES(polyethersulfone), SPES(sulfonated polyethersulfone), PVDF(polyvinylidene fluoride), PAN(polyacrylonitrile), PTFE(polytetra fluoroethylene) 등을 포함하는 고분자 분리막으로 구성되며 및 위 물질군 중 하나 이상을 포함하는 재료로 제조되는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 (b) 단계의 코팅은 진공 여과(vacuum filtration), 스프레이(spray), 전자방사(electrospinning), 브러시(brush) 등에 의해 수행될 수 있다.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기 (c) 단계의 선택층/활성층은 계면중합(interfacial polymerization), 디핑(dipping), 층상조립(layer-by-layer) 또는 이중층-슬롯코팅(dual layer slot coating)에 의해 형성될 수 있다.

[0017] 이때, 상기 계면중합은 i) 극성용매에 제1 단량체가 용해되어 있는 극성용액과 비극성용매에 제2 단량체가 용해되어 있는 비극성용액을 이용하여 두 용액 사이에 계면을 형성하는 단계 및 ii) 상기 형성된 계면에서 제1 단량체와 제2 단량체 간의 중합반응을 유도하여 선택층을 형성시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 이때, 상기 제1 단량체는 방향족 및 지방족 아민, 알코올 또는 하이드록실 말단기를 가지는 분자, MPD(m-phenylene diamine), OPD(1,2-phenylene diamine), PPD(1,4-phenylene diamine), MDA(methane diamine), MXDA(M-xylene diamine), IPDA(isophoroediamine), DETA(diethylene triamine), TETA(triethylene tetramine), EDA(ethylenediamine), DEPA(diethyl propyl amine), PIP(piperazine), PEI(Polyetherimide), N-AEP(N-aminoethyl piperazine), PVA(polyvinyl alcohol)로 이루어진 군에서 선택될 수 있고,

[0019] 상기 제2 단량체는 아실 클로라이드 말단기를 가지는 분자, TMC(trimesoyl chloride), PC(phthaloyl chloride), IPC(isophthaloyl chloride), TPC(terephthaloyl chloride), HTC(cyclohexane-1,3,5tricarboxyl chloride)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0020] 또한, 상기 극성용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 아세톤 및 클로로포름으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0021] 또한, 상기 비극성용매는 헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 사염화탄소, 테트라하이드로퓨란, 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0022] 본 발명은 또한, 상기 제조방법에 따라 제조되며, 다공성 지지체와 선택층/활성층 사이에 중간층 구조를 포함하는 복합 분리막을 제공한다.

[0023] 본 발명은 또한, 상기 중간층 구조를 포함한 복합 분리막을 이용한 수처리 방법을 제공한다.

[0024] 본 발명은 또한, 상기 중간층 구조를 포함한 복합 분리막을 이용한 유용자원의 회수 및 농축 방법을 제공한다.

[0025] 본 발명은 또한, 상기 중간층 구조를 포함한 복합 분리막을 이용한 고농도 폐수/비료의 회석방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 종래 한외여과막(UF) 지지체 이외의 다양한 지지체, 특히 UF 지지체보다 공극이 큰 지지체를 가지는, 중간층 구조를 포함하는 복합 분리막을 제조할 수 있으며, 상기 제조된 분리막은 정삼투 뿐만 아니라, 역삼투, 나노여과 등 분리막에 효과적으로 적용 가능하다. 또한, 상기 제조된 분리막은 높은 수투과성 및 높은 특정 용질 선택성을 가지고 기존 분리막의 트레이드 오프(trade-off) 및 내부농도분극(ICP) 문제를 완화할 수 있으며, 수처리, 유용 자원 회수 및 고농도 폐수, 비료 회석 등 다양한 분야에 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른, 중간층 구조를 포함하는 복합 분리막(TFNI)의 제조 공정을 나타낸 것으로, (a)는 기존 중간층 구조가 없는 박막 복합(TFC)막의 제조공정, (b)는 본 발명에 따른 TFNI막 제조 공정을 나타낸 것이다.

도 2는 중간층 구조의 다양한 부하에 따른 TFC 분리막 및 TFNI 분리막의 성능을 나타낸 것으로서, (a)는 수투과도(J_w) 및 역 염투과도(J_s), (b)는 특정 염투과도(J_s/J_w)를 나타낸다.

도 3은 유도용액 농도에 따른 TFC 분리막 및 TFNI 분리막의 성능을 나타낸 것으로서, (a)는 수투과도(J_w), (b)는 역 염투과도(J_s), (c)는 특정 염투과도(J_s/J_w)를 나타낸다.

도 4는 TFC 분리막 및 TFNI 분리막의 응용 성능을 비교한 것으로서, (a)는 폐수의 농축 효율, (b)는 폐수 회수를 증가에 따른 물 플럭스의 변화, (c)는 특정 암모니아성 질소 플럭스 및 누적 암모니아성 질소의 질량을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0030] [실시예]

[0031] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0033] [실시예]

[0034] **실시예 1: 중간층 구조를 포함하는 복합 분리막 제조**

[0035] (1) 재료

[0036] 다공성 지지체: 공극이 큰 정밀여과막(0.22 μm , PES MF)을 지지체로 사용하였다.

[0037] 중간층 용액: 폴리도파민(polydopamine, PDA) 개질된 1차원 나노물질인 탄소 나노튜브(CNT) 용액 및 2차원 나노물질인 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 맥신(MXene) 용액을 혼합하여 사용하였다.

[0038] 계면중합 단량체 및 용매: 친수성 용매인 물에 포함된 단량체는 MPD(*m*-Phenylenediamine) 또는 PIP(piperazine)를 사용하였고, 유기 용매인 *n*-헥산(*n*-hexane)에 포함된 단량체는 TMC(1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride)를 사용하였다.

[0040] (2) 제조방법

[0041] 중간층 용액 준비: 상기 1D 및 2D 나노물질은 질량비 1:1로 혼합하여, 10분 초음파처리 후, 중간층 구조를 형성하는 용액을 준비하였다.

[0042] 중간층 코팅: 상기 PES MF 지지체를 여과 장치에 고정하여, 고정된 PES MF 지지체 위에 상기 준비된 중간층 용액을 부어, 저압 여과(0.2 bar)를 통해 나노물질이 PES MF 지지체 표면에 코팅되어, 60°C 오븐에 건조를 통해

중간층 구조를 제조하였다. 제조된 중간층 구조의 부하량은 용액의 부피에 따라 $4\text{--}66\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다.

[0043] 선택층 형성: 상기 중간층 구조를 지닌 지지체를 용기에 고정하여, 중간층 위에 MPD 수용액(정삼투막/역삼투막 용) 또는 PIP 수용액(나노여과막 용) 을 부어, 완전히 잠기게 3분을 기다렸다. 남은 MPD 수용액을 제거한 후, TMC 유기용액을 부어, 1분을 기다린 뒤, 계면중합 반응을 통해 선택층을 제조하였다.

[0045] 실시예 2: 중간층 구조를 포함한 정삼투용 막의 성능 실험

[0046] 실시예 1의 방법에 의해 제조된 정삼투용 분리막의 성능을 검증하기 위하여 피드용액 Deionized water(탈이온수), 유량 $0.3\ \text{L}/\text{min}$, 온도 25°C 조건에서 하기 (1) 또는 (2) 조건에 따른 수투과도 및 염선택도 비교 실험을 실시하였다.

[0048] (1) 중간층 구조의 부하량에 따른 막의 성능 변화 (유도용액 농도: $1.0\ \text{M NaCl}$)

[0049] 도 2에 나타난 바와 같이, 중간층 구조를 포함하는 정삼투막(TFNI)은 대조군(즉, 중간층 구조가 없는 TFC막)에 비해 수투과도(water flux, J_w)가 전체적으로 2~4배 높고 특정 염투과도(specific salt flux, J_s/J_w)가 2~4배 낮게 나타났다. 또한, 중간층 구조의 부하량이 $24.9\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 경우에는, 대조군(J_w : $11.2\ \text{LMH}$)보다 $32.9\ \text{LMH}$ 의 높은 수투과도가 달성되어, 특정 염투과도가 $0.72\ \text{g}/\text{L}$ 에서 $0.24\ \text{g}/\text{L}$ 로 감소되었다.

[0051] (2) 유도용액 농도에 따른 막의 성능 변화 (중간층 구조의 부하량: $16.6\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

[0052] 도 3에 나타난 바와 같이, 유도용액의 농도가 증가할수록 수투과도가 증가하였고, 중간층 구조가 있는 경우, 최대 $3.0\ \text{M}$ 의 NaCl 유도용액에서 $48.4\ \text{LMH}$ 의 수투과도 및 $0.48\ \text{g}/\text{L}$ 의 특정 염투과도를 나타내었으며, 대조군(J_w : $24.7\ \text{LMH}$, J_s/J_w : $0.80\ \text{g}/\text{L}$)보다 높은 수투과성 및 염선택성을 유지하였다.

[0053] 상기 결과를 통해, 본 발명에 따른 중간층 구조를 포함한 정삼투용 분리막은 매우 우수한 성능을 가지는 것을 확인하였다.

[0055] 실시예 3: 중간층 구조를 포함한 정삼투용 막의 실제 하수 농축 및 비료 회석 성능 검증

[0056] 상기 실시예 1에 방법에 따라 제조된 정삼투용 막은 실제 환경응용에 적용 성능 검증하기 위해 피드용액으로 도시 생활 폐수, 유도용액으로 비료인 염화칼륨(potassium chloride, KCl), 유량 $0.3\ \text{L}/\text{min}$, 온도 25°C 공정조건에서 폐수 농축 효율, 안정성 및 암모니아성 질소 선택도에 대한 비교 실험을 수행하였다.

[0057] 그 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 중간층 구조가 있는 TFNI 분리막은 TFC 분리막에 비해 매우 높은 농축 효율을 나타내었다. 또한, 중간층 구조를 가진 TFNI 분리막을 사용하여 피드용액인 폐수의 회수율은 24시간 미만으로 50%에 도달하지만, 중간층 구조가 없는 TFC 분리막은 같은 회수율 도달하기 위해 100시간이 소요됨을 확인하였다(도 4a). 이와 같은 높은 농축 효율(~4.3배)은 상기 실시예 2에서 나타난 높은 수투과도에 따른 것이다. 시료로 사용한 도시 생활 폐수는 많은 유기 및 무기 오염 물질로 구성되었지만, 유도용액의 회석 효과를 고려할 때 수투과도 감소세가 크게 보이지 않았다(도 4b).

[0058] 또한, 중간층 구조가 갖진 TFNI 분리막을 사용할 때 암모니아성 질소 플러스가 더 낮아지고 있음을 확인하였다(도 4c). TFNI 분리막을 사용하면 대조군 TFC 분리막에 비해 유도용액 측에서 더 낮은 암모니아성 질소 누적량을 나타내었다.

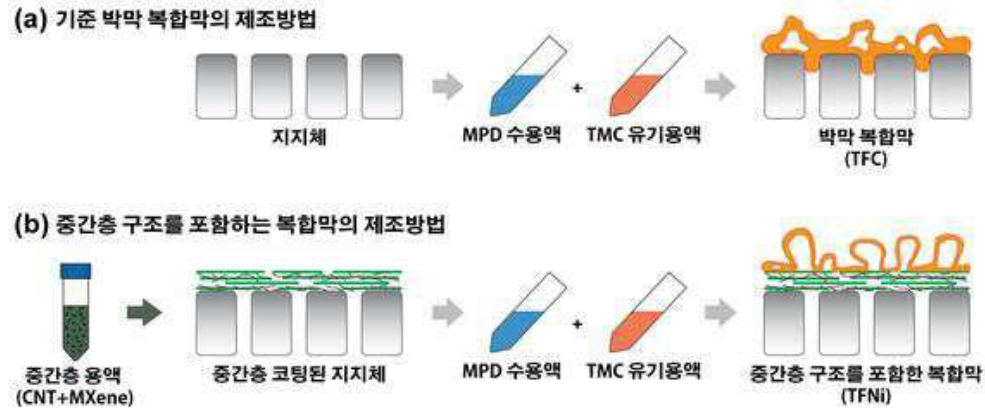
[0059] 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따른 중간층 구조를 포함한 정삼투용 분리막은 높은 농축 효율을 가질 뿐만 아니라 중간층 구조의 도입으로 인해 향상된 암모니아성 질소 제거 또는 선택성을 나타냄을 확인하였다.

[0061] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은

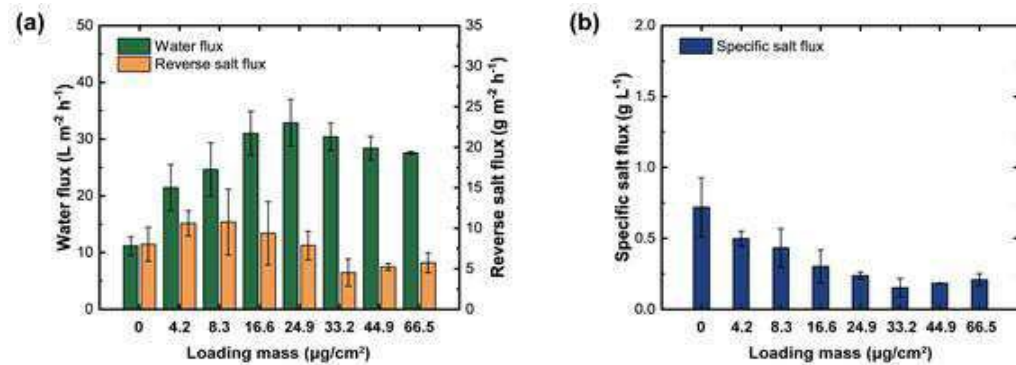
명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

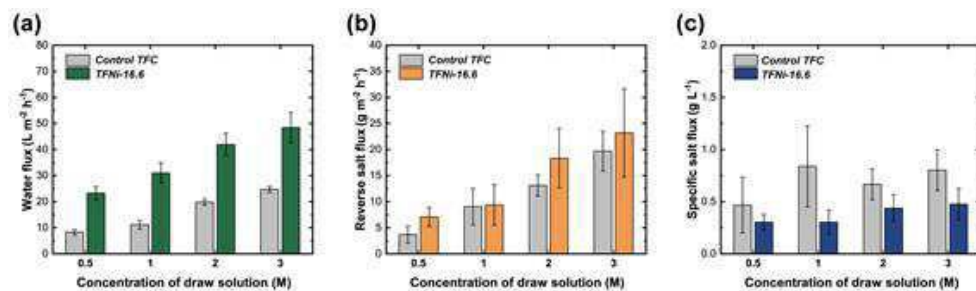
도면1



도면2



도면3



도면4

