



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월08일
(11) 등록번호 10-1315112
(24) 등록일자 2013년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2011-0039867

(22) 출원일자 2011년04월28일

심사청구일자 2011년04월28일

(65) 공개번호 10-2012-0121952

(43) 공개일자 2012년11월07일

(56) 선행기술조사문헌

JP2004099742 A

KR1019970010733 B1

(73) 특허권자

고등기술연구원연구조합

경기도 용인시 처인구 백암면 고안로51번길
175-28

(72) 발명자

김호

경기도 과천시 별양상가3로 36, 307동 206호 (별양동, 주공아파트)

최창식

경기도 용인시 처인구 양지면 교동로 1, 시원아침
도시 103동 703호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 박종철

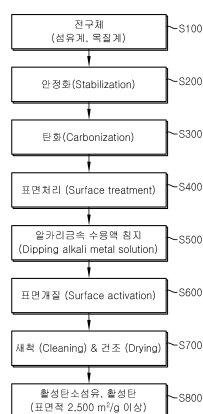
(54) 발명의 명칭 탄소격자상 나노기공 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소격자상 나노기공 제조방법으로서, 출발물질로서 활성탄은 목질계 소재, 활성탄소섬유는 섬유계 소재를 사용하는 전구체를 준비하는 과정(S100)과, 상기 전구체를 200 ~ 300℃ 온도범위에서 공기와 접촉시켜 산화시키는 안정화과정(S200)과, 상기 안정화과정에서 형성된 탄소체를 무산소조건에서 1,000 ℃ 온도범위에서 탄화시켜 일차적인 기공을 형성시키는 탄화과정(S300)과, 상기 일차 기공이 형성된 탄소체에 탄소격자 표면의 산소관능기를 고농도로 균질하게 형성시키고자 오존을 접촉시켜 표면처리를 수행하는 표면처리과정(S400)과, 상기 표면처리과정의 오존접촉에 의하여 형성된 산소관능기에 알카리금속을 접촉시키고자 상기 표면처리가 수행된 탄소체를 알카리금속 수용액에 침지하는 침지과정(S500)과, 무산소분위기에서 600 ~ 800℃ 온도조건으로 상기 알카리금속속의 산화와 환원을 유도하여 3nm 이하의 미세기공을 발달시키고자 표면개질을 수행하는 표면개질과정(S600)을 포함한다.

본 발명에 의하여 제조된 나노기공이 발달된 탄소계 흡착제는 종래의 방법보다 낮은 온도조건에서 제조가 가능하며 종래의 제품보다 고효율 및 장수명의 특징을 갖는 탄화수소류 처리 및 회수용 필터로 활용도가 높은 효과를 가진다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

한기보

경상남도 김해시 진영읍 하계로94번길 88

장정희

서울특별시 금천구 시흥대로90길 36 (독산동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M109-19002-0007-0

부처명 환경부

연구사업명 환경융합신기술개발사업

연구과제명 탄소격자상 나노기공 제조방법

주관기관 고등기술연구원

연구기간 2009.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소격자상 나노기공 제조방법으로서,
출발물질로서 활성탄은 목질계 소재, 활성탄소섬유는 섬유계 소재를 사용하는 전구체를 준비하는 과정(S100)과,
상기 전구체를 200 ~ 300℃ 온도범위에서 공기와 접촉시켜 산화시키는 안정화과정(S200)과,
상기 안정화과정에서 형성된 탄소체를 무산소조건에서 1,000 ℃ 온도범위에서 탄화시켜 일차적인 기공을 형성시키는 탄화과정(S300)과,
상기 일차 기공이 형성된 탄소체에 탄소격자 표면의 산소관능기를 고농도로 균질하게 형성시키고자 오존을 접촉시켜 표면처리를 수행하는 표면처리과정(S400)과,
상기 표면처리과정의 오존접촉에 의하여 형성된 산소관능기에 알칼리금속을 접촉시키고자 상기 표면처리가 수행된 탄소체를 알칼리금속 수용액에 침지하는 침지과정(S500)과,
무산소분위기에서 600 ~ 800℃ 온도조건으로 상기 알칼리금속의 산화와 환원을 유도하여 3nm 이하의 미세기공을 발달시키고자 표면개질을 수행하는 표면개질과정(S600)을 포함하는
탄소격자상 나노기공 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 표면처리과정(S400)은 상온에서 상기 탄소체 1g 무게에 0.2 ~ 0.7g의 오존을 무게비로 접촉시키는 것을 특징으로 하는
탄소격자상 나노기공 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 침지과정(S500)은 상기 표면처리된 탄소체를 1 ~ 5M 농도 알칼리금속 수용액에 1시간이상 침지시키는 것을 특징으로 하는
탄소격자상 나노기공 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 알칼리금속은 Na또는 K이 사용되는 것을 특징으로 하는
탄소격자상 나노기공 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 표면개질과정(S600)의 완료 후,

무산소조건에서 상온으로 냉각시킨 후, 5M 농도 이하의 황산용액에 1시간이상 침지시키고, 증류수로 pH가 5 ~ 7 조건까지 중화시킬 목적으로 세척 후, 공기분위기에서 150℃로 건조하는 과정(S700)을 더 포함하여,

최종 과정(S800)에서, 표면적이 $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 활성탄 또는 활성탄소섬유가 제조되는 탄소격자상 나노기공 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기공(pore)을 갖는 탄소격자상(carbon matrix) 물질에 3 nm이하의 미세기공을 발달시켜 표면적을 $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 나타내는 것을 특징으로 하는 제조방법에 관한 기술이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 많이 상용되는 기공을 갖는 탄소격자상 물질은 활성탄(AC, Activated Carbon), 활성탄소섬유(ACF, Activated Carbon Fiber) 등이 있으며, 종래의 기술로는 표면적이 $1,000 \sim 1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 수준이다.

[0003] 또한 활성탄의 경우, 기공의 크기가 $1 \sim 10^5 \text{ nm}$ 범위에서 넓게 분포되어 있고 기공의 구조가 복잡하게 형성되어 있어, 기공의 크기가 3 nm이하만 90%이상 존재하는 활성탄소섬유보다 흡착 및 탈착속도가 느린 단점이 있다.

[0004] 휘발성유기화합물 (VOCs, Volatile Organic Carbons)과 같은 탄화수소류(Hydrocarbons)를 흡착 및 탈착 시, 기공의 구조와 크기 및 크기 분포는 흡착량과 흡·탈착 속도에 많은 영향을 미친다.

[0005] 통상적으로 미세기공이 많을수록 표면적이 증가하기 때문에 흡착량이 많아지며, 기공의 구조가 단순하고 기공의 크기분포가 좁을수록 흡·탈착 속도가 빠르다.

[0006] 따라서 균일한 크기의 미세기공이 발달할수록 흡착능력이 높아짐과 동시에 흡·탈착 반복 재생이 용이한 장수명의 흡착제 확보가 가능하고, 부가적으로 낮은 에너지 비용으로 흡·탈착 반복에 의한 흡착대상물질의 회수가 용이해지는 효과가 있다.

[0007] 도 1에는 활성탄, 활성탄소섬유 등의 기공을 갖는 탄소격자 표면에 나노크기의 미세기공을 발달시키는 종래의 방법을 나타내고 있다.

[0008] 도 1에 도시된 바와 같이, 종래의 방법은 출발물질로서 활성탄은 목질계 소재, 활성탄소섬유는 섬유계 소재를 사용하는 전구체를 준비하는 과정(S10)과, 상기 전구체를 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 온도범위에서 공기와 접촉시켜 산화(oxidation at $200\sim300^\circ\text{C}$ in air)시키는 안정화과정(Stabilization)(S20)과, 상기 안정화과정에서 형성된 탄소체를 무산소조건에서 $1,000 \sim 1,500^\circ\text{C}$ 온도범위에서 탄화(Carbonization at $1,000\sim1,500^\circ\text{C}$ in inert system)시켜 일차적인 기공을 형성시키는 탄화과정(S30)과, 무산소조건에서 $800 \sim 1,200^\circ\text{C}$ 온도범위에서 CO_2 또는 스팀을 주입하여(by CO_2 or steam at $800 \sim 1,200^\circ\text{C}$ in inert system) 상기 1차 형성된 기공을 더욱 발달시키는 활성화과정(Activation)(S40)을 포함하여, 최종 과정(S50)에서, 표면적이 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 수준인 활성탄 또는 활성탄소섬유가 제조된다.

[0009] 기공이 형성되는 원리는 공기와 접촉시키는 산화과정(이하 안정화과정이라 명칭한다)에서 형성된 탄소체 표면의 산소관능기(carbonyl group, carboxyl group 등)가 고온의 탄화과정에서 열분해 되면서 부분적으로 CO_2 로 가스화되어 비어진 자리에서 기공이 형성되며, 활성화과정에서 CO_2 또는 스팀에 의하여 부분 산화를 추가적으로 진행시켜 기공을 더욱 발달시킨다.

[0010] 이러한 종래의 방법에서 미세기공을 균일하고 고밀도로 발달시키는 데 있어 큰 두가지 어려움이 있다.

[0011] 첫 번째로 안정화과정에서 산소관능기의 밀도를 높이는데 한계가 있으며, 두 번째로 탄화 및 활성화과정에서 부분산화에 대한 속도조절이 어렵다는 점이다.

[0012] 첫 번째 어려움에서 탄소격자상 표면에서 산소관능기의 밀도가 낮으면 기공으로 발달되는 자리(결함자리,

defect site)가 부족하게 되어 기공의 수가 작아지기 때문에 표면적이 증대될 가능성이 낮아진다.

- [0013] 종래의 방법에서는 산소관능기를 형성시키고 밀도를 조절하는 방법으로 온도를 높이는 수단을 활용하고 있으나, 온도가 높을수록 탄소체가 산화되는 손실이 많이 발생하며 탄소격자 표면에서의 온도가 균일하게 분포되지 못하기 때문에 형성되는 산소관능기 또한 탄소격자 표면에서 균일하게 형성되기 어려운 단점이 있다.
- [0014] 산소관능기의 분포가 탄소격자 표면에서 균일하지 못하고 어느 한쪽으로 치우치게 되면, 다음단계인 탄화 및 활성화과정에서 과밀도로 형성된 산소관능기 자리는 나노기공으로 발달하지 못하고 큰 기공이 형성되어 전체적으로 기공의 구조가 복잡해지고 넓은 표면적을 생산할 수 없게 된다.
- [0015] 두 번째 어려움은 무산소조건에서 800 ~ 1,200℃ 온도범위에서 CO₂ 또는 스팀을 주입하는 활성화과정으로는 부분산화 속도를 정교하게 조절하기 어렵다는 점이다.
- [0016] 활성화과정의 중요 사항은 산소관능기 자리에서만 부분적으로 산화되어 기공이 발달해야 한다는 점이다. 산소관능기 자리에서 과산화가 진행되거나 이외의 자리에서 산화가 진행된다면 기공으로 발달하지 못하고 단순히 열분해되어 중량의 감소만 발생하게 된다.
- [0017] 또한 종래의 방법에 있어서, CO₂ 또는 스팀을 주입하는 방법은 부분산화 속도를 조정하는데 적절한 장점이 있으나, 산화력이 낮기 때문에 800℃ 이상의 고온에서만 수행이 가능하며, 속도가 느리기 때문에 제조시간이 길어지게 됨으로서 경제성이 낮아지는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 단점들을 해소하기 위해 발명된 것으로, 그 목적은 종래의 두 가지 문제점 즉 ① 안정화과정에서 산소관능기의 낮은 농도와 불균일성, 그리고 ② 탄화 및 활성화과정에서 요구되는 높은 온도와 긴 공정시간을 해결하기 위해서 표면처리와 표면개질을 연계하여 수행하여, 기공(pore)을 갖는 탄소격자상(carbon matrix) 물질에 3 nm이하의 미세기공을 발달시켜 표면적을 2,500 m²/g 이상 나타내는 탄소격자상 나노기공 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상술한 목적을 달성하기 위해서 본 발명의 탄소격자상 나노기공 제조방법은 출발물질로서 활성탄은 목질계 소재, 활성탄소섬유는 섬유계 소재를 사용하는 전구체를 준비하는 과정(S100)과, 상기 전구체를 200 ~ 300℃ 온도범위에서 공기와 접촉시켜 산화시키는 안정화과정(S200)과, 상기 안정화과정에서 형성된 탄소체를 무산소조건에서 1,000 ℃ 온도범위에서 탄화시켜 일차적인 기공을 형성시키는 탄화과정(S300)과, 상기 일차 기공이 형성된 탄소체에 탄소격자 표면의 산소관능기를 고농도로 균질하게 형성시키고자 오존을 접촉시켜 표면처리를 수행하는 표면처리과정(S400)과, 상기 표면처리과정의 오존접촉에 의하여 형성된 산소관능기에 알칼리금속을 접촉시키고자 상기 표면처리가 수행된 탄소체를 알칼리금속 수용액에 침지하는 침지과정(S500)과, 무산소분위기에서 600 ~ 800℃ 온도조건으로 상기 알칼리금속의 산화와 환원을 유도하여 3nm 이하의 미세기공을 발달시키고자 표면개질을 수행하는 표면개질과정(S600)을 포함한다.
- [0020] 표면처리과정(S400)은 상온에서 상기 탄소체 1g 무게에 0.2 ~ 0.7g의 오존을 무게비로 접촉시킬 수 있다.
- [0021] 침지과정(S500)은 상기 표면처리된 탄소체를 1 ~ 5M 농도 알칼리금속 수용액에 1시간이상 침지시킬 수 있다. 이때, 알칼리금속은 Na또는 K이 사용되는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 표면개질과정(S600)의 완료 후, 무산소조건에서 상온으로 냉각시킨 후, 5M 농도 이하의 황산 용액에 1시간이상 침지시키고, 증류수로 pH가 5 ~ 7 조건까지 중화시킬 목적으로 세척 후, 공기분위기에서 150℃로 건조하는 과정(S700)을 더 포함하여, 최종 과정(S800)에서, 표면적이 2,500 m²/g 이상인 활성탄 또는 활성탄소섬유가 제조될 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 의하면, 종래의 방법으로 제조되는 활성탄 및 활성탄소섬유는 표면적이 $1,000 \sim 1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 수준이나, 본 발명에 의한 표면처리와 표면개질을 연계하여 수행하였을 경우 표면적을 $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상으로 증가하였다.
- [0024] 특히 종래의 탄화온도를 $1,000 \sim 1,500^\circ\text{C}$ 에서 $900 \sim 1,000^\circ\text{C}$ 로 낮추고 종래의 활성화온도를 $800 \sim 1,200^\circ\text{C}$ 에서 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 로 낮춤에도 불구하고, 종래의 표면적 $1,000 \sim 1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상으로 향상시키는 성과를 얻을 수 있었다.
- [0025] 또한 종래의 활성탄 또는 저품질의 활성탄소섬유에 톨루엔 등의 탄화수소류를 파괴점까지 흡착 후 120°C 에서 탈착을 수행하는 재생조건에서 이를 반복하는 재생횟수가 종래의 4회 수준에서 초기 흡착량의 70%이하로 감소하는데 비하여, 본 발명에 의하여 제조된 활성 및 활성탄소섬유는 재생횟수를 50회 이상 반복하여도 초기 흡착량의 90%이상 유지하였다.
- [0026] 따라서 본 발명에 의하여 제조된 나노기공이 발달된 탄소계 흡착제는 종래의 방법보다 낮은 온도조건에서 제도가 가능하며 종래의 제품보다 고효율 및 장수명의 특징을 갖는 탄화수소류 처리 및 회수용 필터로 활용도가 높은 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 종래의 탄소격자상 나노기공 제조방법을 나타내는 공정도이고,
 도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 탄소격자상 나노기공 제조방법의 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 탄소격자상 나노기공 제조방법을 제조하는 공정을 나타내고 있다.
- [0029] 본 발명의 탄소격자상 나노기공 제조방법은 기공(pore)을 갖는 탄소격자상(carbon matrix) 물질에 나노크기의 미세기공을 발달시키는 제조방법으로서, 일반적으로 기공을 갖는 탄소격자상 물질은 활성탄(AC, Activated Carbon), 활성탄소섬유(ACF, Activated Carbon Fiber) 등이 있는 바, 이러한 탄소격자상 물질의 표면에 표면처리(ST, Surface Treatment)와 표면개질(SA, Surface Activation)을 연계 처리하여 나노크기의 세공을 발달시킴으로서 표면적을 증대시키고 흡착 및 탈착 속도를 빠르게 할 수 있다. 이와 같이 표면적을 증대시킴으로서 대기 중 또는 수중의 탄화수소류에 대한 흡착량을 증대시키고 빠른 흡·탈착 속도를 나타냄으로서 재생 및 회수효율을 개선할 수 있는 것이다.
- [0030] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 탄소격자상 나노기공 제조방법은 출발물질로서 활성탄은 목질계 소재, 활성탄소섬유는 섬유계 소재를 사용하는 전구체를 준비하는 과정(S100)과, 상기 전구체를 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 온도범위에서 공기와 접촉시켜 산화(oxidation at $200\sim300^\circ\text{C}$ in air)시키는 안정화과정(Stabilization)(S200)과, 상기 안정화과정에서 형성된 탄소체를 무산소조건에서 $1,000^\circ\text{C}$ 온도범위에서 탄화(Carbonization at $1,000^\circ\text{C}$ in inert system)시켜 일차적인 기공을 형성시키는 탄화과정(S300)과, 상기 일차 기공이 형성된 탄소체에 탄소격자 표면의 산소관능기를 고농도로 균질하게 형성시키고자 오존을 접촉시켜 표면처리(Surface treatment)를 수행하는 표면처리과정(S400)과, 상기 표면처리과정의 오존접촉에 의하여 형성된 산소관능기에 알칼리금속을 접촉시키고자 상기 표면처리가 수행된 탄소체를 알칼리금속 수용액에 침지하는 침지과정(Dipping alkali metal solution)(S500)과, 무산소분위에서 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 온도조건으로 상기 알칼리금속의 산화와 환원을 유도하여 3nm 이하의 미세기공을 발달시키고자 표면개질(Surface activation)을 수행하는 표면개질과정(S600)을 포함하여, 탄소격자 표면에 3nm 크기 이하의 미세기공을 균일하게 발달시켜 표면적 $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상을 갖는 활성탄 또는 활성탄소섬유를 제조한다.(S800)
- [0031] 표면처리과정에서 오존을 접촉시키는 것은, 탄소체를 제조하기 위하여 기공이 미발달된 탄소체에 탄소격자 표면의 산소관능기를 고농도로 균질하게 형성시키기 위한 목적으로 행해지는 것으로, 이러한 오존의 접촉에 의해 일종의 전처리 개념으로 표면처리가 수행된다. 이때 오존은 상온에서 탄소체 1g 무게에 $0.2 \sim 0.7\text{g}$ 의 오존을 무

제비로 접촉(by 0.2-0.7 g-ozone/g at room temperature)시킬 수 있다.

[0032] 이러한 표면처리과정과 연계하여, 표면처리에 의하여 형성된 산소관능기에 알칼리금속을 접촉시키고 무산소분위 기에서 600 ~ 800℃ 온도조건으로 알칼리금속의 산화와 환원을 유도하여 3nm 이하의 미세기공을 발달시키기 위한 목적으로 표면개질을 수행한다.

[0033] 알칼리금속을 접촉시키는 방법은 표면처리된 탄소체를 1 ~ 5M 농도 알칼리금속 수용액에 1시간이상 침지(at room temperature in 1-5 M solution)시키며, 이때 알칼리금속은 Na 또는 K을 사용하는 것이 바람직하다.

[0034] 이어서 알칼리금속 수용액에 침지후 탄소체를 공기분위기에서 100 ~ 200℃ 온도조건에서 건조시키고 무산소조건에서 600 ~ 800℃ 온도조건에서 1시간이상 유지시켜 표면개질을 수행한다.(by alkali metal redox system at 800℃)

[0035] 표면개질과정(S600)의 완료 후, 무산소조건에서 상온으로 냉각시킨 후, 5M 농도 이하의 황산용액에 1시간이상 침지시키고, 증류수로 pH가 5 ~ 7 조건까지 중화시킬 목적으로 세척(Cleaning, by H₂SO₄ and water) 후, 공기 분위기에서 150℃로 건조(Drying at 150℃ in air)하는 과정(S700)을 수행한다.

[0036] 이로서 최종과정(S900)으로, 표면적 2,500 m²/g 수준의 넓은 표면적을 갖는 활성탄 또는 활성탄소섬유를 제조할 수 있다.

[0037] 이상과 같이 표면처리와 표면개질을 연계하여 수행하는 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 활성탄소섬유와 종래의 기공이 미발달된 활성탄소섬유에 대한 세부적인 특징을 비교하여 표 1에 나타내었다.

[0038] [표 1] 본 발명에 의하여 제조된 활성탄소섬유와 종래의 방법에 의하여 제조된 활성탄소섬유의 표면적, 흡착능력, 재생능력 비교

대상 샘플 평가항목	원료	발명기술	비교		
	기공 미발달된 ACF (K사, 한국)	표면처리 + 표면개질	표면개질 단독	고급 ACF (T사, 일본)	활성탄
비표면적 (Ar-BET, m ² /g)	1,480	2,740	2,000	1,400	1,260
톨루엔 흡착량 (g-Tol/g-ACF)	0.22	0.38	0.27	0.26	0.24
재생횟수* (회)	4	500이상	-	500이상	4
평균기공 크기 (nm)	1.9	2.5	1.9	1.6	1 ~ 10 ⁹

[0039]

[0040] * 재생조건 : 온도 120 ℃에서 탈착하여 초기 흡착량 대비 90%유지 조건

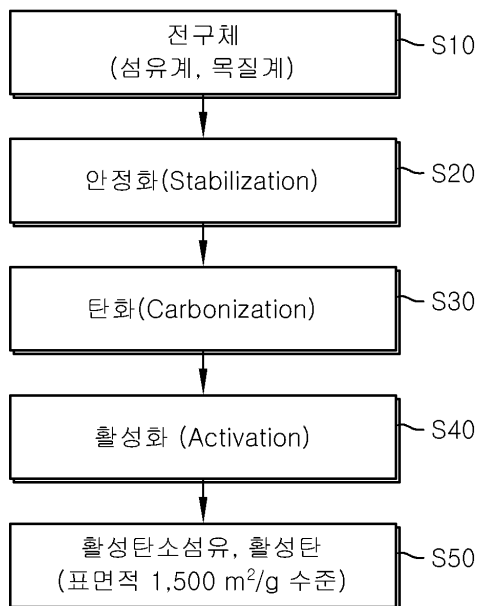
[0041] 표 1에서, 본 발명에 의하여 제조된 활성탄소섬유와 종래의 방법에 의하여 제조된 활성탄소섬유에 대하여 상온에서 톨루엔을 흡착시켜 흡착량을 비교한 결과, 표면적 증대와 비례하여 흡착량이 증가함을 확인할 수 있다.

[0042] 또한 파괴점까지 흡착 후, 120℃에서 탈착을 수행하는 재생조건에서 이를 반복하여 재생횟수가 종래의 4회 수준에서 초기 흡착량의 70%이하로 감소하는데 비하여, 본 발명에 의하여 제조된 활성탄 및 활성탄소섬유는 재생횟수를 50회 이상 반복하여도 초기 흡착량의 90%이상 유지함을 확인할 수 있다.

[0043] 이상에서 설명한 것은 본 발명에 따른 탄소격자상 나노기공 제조방법의 하나의 바람직한 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 않는 것이므로, 이하의 특허청구범위에서 청구하는 바와 같이 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변경 실시가 가능한 범위까지 본 발명의 기술적 정신이 있다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

