



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월20일  
(11) 등록번호 10-2544945  
(24) 등록일자 2023년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C03C 8/14 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)  
C03C 3/087 (2006.01) C04B 33/34 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C03C 8/14 (2013.01)  
C03C 3/085 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0151558  
(22) 출원일자 2020년11월13일  
심사청구일자 2020년11월13일  
(65) 공개번호 10-2022-0065246  
(43) 공개일자 2022년05월20일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP03279237 A\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
대동산업 주식회사  
충남 천안시 서북구 성거읍 천일고2길 150,  
한국세라믹기술원  
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물  
세라믹소재종합지원센터)  
(72) 발명자  
문준섭  
서울특별시 서초구  
김인학  
경기도 안양시 만안구 충훈로 51, 113동 203호 (석수동, 석수아이파크)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
고길수

전체 청구항 수 : 총 10 항

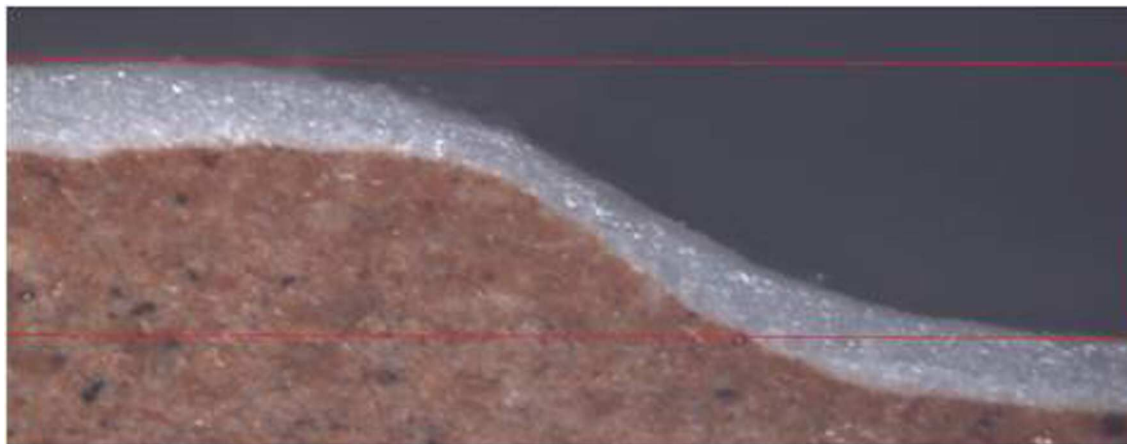
심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 분산 안정성이 우수한 유약 조성물 및 이를 이용한 세라믹 타일의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 소지층, 상기 소지층 상부에 구비된 엔고베층 및 상기 엔고베층 상부에 구비된 유약층을 포함하는 세라믹 타일에서 상기 유약층을 형성하기 위한 유약 조성물로서, 유리 프리트 분말 75~95중량%, 카올린 분말 1~20중량% 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말 0.1~7중량%를 포함하는 유약 원료를 포함하는 유약 조성물 및 이를 이용한 세라믹 타일의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 높은 점도를 나타내면서 분산 안정성이 우수한 유약 조성물을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1b



- |  |   |
|--|---|
| <p>(52) CPC특허분류<br/> <b>C03C 3/087</b> (2013.01)<br/> <b>C04B 33/34</b> (2013.01)</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>김진호</b><br/>                 서울특별시 송파구 송이로17길 50-28, 86동 202호<br/>                 (가락동, 가락시영아파트)<br/> <b>황광택</b><br/>                 서울특별시 송파구 양재대로 1218, 107동 1402호<br/>                 (방이동, 올림픽선수촌아파트)<br/> <b>최정훈</b><br/>                 경기도 이천시 경충대로2996번길 16, 202동 405호<br/>                 (사음동, 이천2차현진에버빌)</p> | <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>                 JP5820799 B2*<br/>                 KR100926645 B1*<br/>                 KR1020200070540 A*<br/>                 JP2963487 B2<br/>                 KR1020160107678 A<br/>                 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> |
|--|---|

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415158114
과제번호	20001067
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	디자인혁신역량강화-글로벌디자인전문기업육성
연구과제명	전통한옥의 '美'를 모티브로 CMF 디자인 기술을 적용한 글로벌 시장 공략용 감성디
자인 타일 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	대동산업(주)
연구기간	2018.04.01 ~ 2020.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

소지층, 상기 소지층 상부에 구비된 엔고베층 및 상기 엔고베층 상부에 구비된 유약층을 포함하는 세라믹 타일에서 상기 유약층을 형성하기 위한 유약 조성물로서,

유리 프리트 분말 75~95중량%, 카올린 분말 1~20중량% 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  분말 0.1~7중량%를 포함하는 유약 원료를 포함하며,

상기 유약 원료 100중량부에 대하여 세리아( $\text{CeO}_2$ ) 분말 0.1~10중량부를 더 포함하고,

상기 유약 조성물 형성을 위한 유리 프리트 분말의 성분은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 1:0.3~1:0.8의 중량비를 이루고,  $\text{MgO}$ 와  $\text{CaO}$ 가 1:0.1~1:1의 중량비를 이루며, 상기  $\text{SiO}_2$ 와 상기  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합한 함량(A)과, 상기  $\text{MgO}$ 와 상기  $\text{CaO}$ 를 합한 함량(B)의 비율(A/B)은 3~7로 이루어진 것을 특징으로 하는 유약 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  분말은 30nm~10 $\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 유약 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유약 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유약 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 네오디뮴산화물( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) 분말 0.1~10중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유약 조성물.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

성형되어 1차 소성된 소지층 상부에 엔고베층을 형성하는 단계;

상기 엔고베층 상부에 유약 조성물을 시유하고 건조하여 유약층을 형성하는 단계; 및  
 상기 유약층이 형성된 결과물을 2차 소성하는 단계를 포함하며,  
 상기 유약 조성물은,

유리 프리트 분말 75~95중량%, 카올린 분말 1~20중량% 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  분말 0.1~7중량%를 포함하는 유약 원료를 포함하며,

상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 세리아( $\text{CeO}_2$ ) 분말 0.1~10중량부를 더 포함하고,

상기 유약 조성물 형성을 위한 유리 프리트 분말의 성분은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 1:0.3~1:0.8의 중량비를 이루고,  $\text{MgO}$ 와  $\text{CaO}$ 가 1:0.1~1:1의 중량비를 이루며, 상기  $\text{SiO}_2$ 와 상기  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합한 함량(A)과, 상기  $\text{MgO}$ 와 상기  $\text{CaO}$ 를 합한 함량(B)의 비율(A/B)은 3~7로 이루어진 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  분말은 30nm~10 $\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서, 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

**청구항 12**

제8항에 있어서, 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 네오디뮴산화물( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) 분말 0.1~10중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 유약 조성물 및 이를 이용한 세라믹 타일의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 높은 점도를 나타내면서 분산 안정성이 우수한 유약 조성물 및 이를 이용한 세라믹 타일의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0001]

- [0003] 세라믹 타일(Ceramic Tile)은 우수한 내구성과 표면제어를 통한 심미성으로 건축물의 내외장재로 널리 사용되고 있다.
- [0004] 표면에 유약층(Glaze layer)이 존재하는 시유 세라믹 타일(Glazed ceramic tile)은 유약의 조성 및 미세구조 제어를 통하여 다양한 기능성 세라믹 타일의 제조가 가능하다.
- [0005] 삶의 질 향상으로 주거공간에서 고급디자인 건축도자타일에 대한 수요가 증가하고 있다. 따라서, 입체형의 표면 질감을 갖는 부조도자타일(relieve ceramic tile) 제품이 출시되고 있으며, CMF(Colr-Material-Finishing, 컬러-소재-마감) 중심의 제품 개발이 활발해지고 있다.
- [0006] 입체적인 표면디자인을 갖는 부조도자타일 제작 공정은 흐름성이 우수한 도자원료 과립분말을 이형몰드에 장입하여 입체표면을 갖는 소지(body)를 제작하고, 이후에 표면유약을 도포(시유)하여 소성 공정을 거쳐서 완성된다.
- [0007] 따라서, 음각, 양각의 형태를 갖는 도자타일 소지 표면에서 표면유약이 균일한 유약층을 형성하기 위해서는 소성 과정의 액체상 형성 과정에 고점도 특성을 유지하고 소지와 유약의 접착특성을 증가시키기 위하여 표면거칠기를 제어함으로써 국부적으로 유약 쏠림 현상 및 크랙 생성을 억제할 수 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0030733호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 높은 점도를 나타내면서 분산 안정성이 우수한 유약 조성물 및 이를 이용한 세라믹 타일의 제조방법을 제공함에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 본 발명은, 소지층, 상기 소지층 상부에 구비된 엔고베층 및 상기 엔고베층 상부에 구비된 유약층을 포함하는 세라믹 타일에서 상기 유약층을 형성하기 위한 유약 조성물로서, 유리 프리트 분말 75~95중량%, 카울린 분말 1~20중량% 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말 0.1~7중량%를 포함하는 유약 원료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유약 조성물을 제공한다.
- [0013] 상기 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말은 30nm~10 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 네오디뮴산화물(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 세리아(CeO<sub>2</sub>) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 유약 조성물 형성을 위한 유리 프리트 분말의 성분은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1:0.3~1:0.8의 중량비를 이루고, MgO와 CaO가 1:0.1~1:1의 중량비를 이루며, 상기 SiO<sub>2</sub>와 상기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합한 합량(A)과, 상기 MgO와 상기 CaO를 합한 합량(B)의 비율(A/B)은 3~7로 이루어진 것이 바람직하다.
- [0019] 또한, 본 발명은, 성형되어 1차 소성된 소지층 상부에 엔고베층을 형성하는 단계와, 상기 엔고베층 상부에 유약 조성물을 시유하고 건조하여 유약층을 형성하는 단계 및 상기 유약층이 형성된 결과물을 2차 소성하는 단계를

포함하며, 상기 유약 조성물은 유리 프릿 분말 75~95중량%, 카올린 분말 1~20중량% 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말 0.1~7중량%를 포함하는 유약 원료를 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 타일의 제조방법을 제공한다.

- [0020] 상기 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말은 30nm~10 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 네오디뮴산화물(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 세리아(CeO<sub>2</sub>) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 유약 조성물 형성을 위한 유리 프릿 분말의 성분은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1:0.3~1:0.8의 중량비를 이루고, MgO와 CaO가 1:0.1~1:1의 중량비를 이루며, 상기 SiO<sub>2</sub>와 상기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합한 함량(A)과, 상기 MgO와 상기 CaO를 합한 함량(B)의 비율(A/B)은 3~7로 이루어진 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

- [0027] 본 발명에 의하면, 높은 점도를 나타내면서 분산 안정성이 우수한 유약 조성물을 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0029] 도 1a는 세라믹 타일의 유약층 두께 균일성을 측정하기 위하여 5개 point를 보여주는 도면이고, 도 1b는 일 예에 따른 유약층의 두께를 보여주는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에서 어느 하나의 구성요소가 다른 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 당해 구성요소만으로 이루어지는 것으로 한정되어 해석되지 아니하며, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유약 조성물은, 소지층, 상기 소지층 상부에 구비된 엔고베층 및 상기 엔고베층 상부에 구비된 유약층을 포함하는 세라믹 타일에서 상기 유약층을 형성하기 위한 유약 조성물로서, 유리 프릿 분말 75~95중량%, 카올린 분말 1~20중량% 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말 0.1~7중량%를 포함하는 유약 원료를 포함한다.
- [0033] 상기 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말은 30nm~10 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 네오디뮴산화물(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 세리아(CeO<sub>2</sub>) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 유약 조성물 형성을 위한 유리 프릿 분말의 성분은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1:0.3~1:0.8의 중량비를 이루고, MgO와 CaO가 1:0.1~1:1의 중량비를 이루며, 상기 SiO<sub>2</sub>와 상기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합한 함량(A)과, 상기 MgO와 상기 CaO를 합한 함량(B)의 비율(A/B)은 3~7로 이루어진 것이 바람직하다.

- [0039] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 세라믹 타일의 제조방법은, 성형되어 1차 소성된 소지층 상부에 엔고베층을 형성하는 단계와, 상기 엔고베층 상부에 유약 조성물을 시유하고 건조하여 유약층을 형성하는 단계 및 상기 유약층이 형성된 결과물을 2차 소성하는 단계를 포함하며, 상기 유약 조성물은 유리 프리트 분말 75~95중량%, 카올린 분말 1~20중량% 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  분말 0.1~7중량%를 포함하는 유약 원료를 포함한다.
- [0040] 상기  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  분말은 30nm~10 $\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 네오디뮴산화물( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 세리아( $\text{CeO}_2$ ) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 유약 조성물 형성을 위한 유리 프리트 분말의 성분은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 1:0.3~1:0.8의 중량비를 이루고, MgO와 CaO가 1:0.1~1:1의 중량비를 이루며, 상기  $\text{SiO}_2$ 와 상기  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합한 함량(A)과, 상기 MgO와 상기 CaO를 합한 함량(B)의 비율(A/B)은 3~7로 이루어진 것이 바람직하다.
- [0046] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유약 조성물을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0047] 세라믹 타일은 일반적으로 건축물 내장용으로 사용되며, 벽타일(Wall Tile)과 바닥타일(Floor Tile)로 구분된다.
- [0048] 세라믹 타일은 흙을 소재로 하는 친환경 건축재이며, 1000 $^\circ\text{C}$  이상의 고온 소성으로 우수한 강도 및 내구성을 갖추고 있다.
- [0049] 세라믹 타일 중에서 벽타일은 유약 조성물의 시유에 의해 유약층이 표면에 형성됨으로써 오염 방지를 통한 청결함을 유지시킬 뿐만 아니라 심미성 및 다양한 기능을 추가할 수 있다. 이에 따라 벽타일은 화장실뿐만 아니라 부엌, 마루 등 주거환경의 내장재로서 널리 사용되고 있다.
- [0050] 도 1은 세라믹 타일의 구조를 도시한 도면이다.
- [0051] 도 1을 참조하면, 세라믹 타일은 소지층(110), 엔고베층(120) 및 유약층(130)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유약 조성물은 세라믹 타일에서 유약층(130)을 형성하기 위한 유약 조성물이다.
- [0052] 세라믹 타일은 점토 등의 소지 원료가 혼합되고 성형되어 1차 소성된 소지층(110) 위에 엔고베 조성물을 시유하여 엔고베층(120)을 형성하고 엔고베층(120) 상부에 유약 조성물을 시유하여 유약층(130)을 형성한 다음에 2차 소성을 거쳐서 제작된다. 세라믹 타일 중에서 바닥타일을 제조하는 경우에는 상기 1차 소성 공정을 수행하지 않는다.
- [0053] 엔고베(Engobe)층(120)은 소지층(110)의 컬러를 감추고 소지층(110)과 유약층(130)의 열팽창을 제어할 수 있는 중간층 역할을 한다. 엔고베층(120)은 50~300 $\mu\text{m}$  정도의 두께를 갖는 것이 바람직하다.
- [0054] 유약층(130)은 세라믹 타일의 표면 강화(보호), 장식(Decoration) 등의 역할을 한다. 유약층(130)은 100~200 $\mu\text{m}$  정도의 두께를 갖는 것이 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유약 조성물은, 소지층, 상기 소지층 상부에 구비된 엔고베층 및 상기 엔고베층 상부에 구비된 유약층을 포함하는 세라믹 타일에서 상기 유약층을 형성하기 위한 유약 조성물로서, 유리 프리트 분말 75~95중량%, 카올린 분말 1~20중량% 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  분말 0.1~7중량%를 포함하는 유약 원료를 포함한다.
- [0056] 상기 유약 조성물 형성을 위한 유리 프리트 분말의 성분은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 1:0.3~1:0.8의 중량비를 이루고, MgO와 CaO가 1:0.1~1:1의 중량비를 이루며, 상기  $\text{SiO}_2$ 와 상기  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합한 함량(A)과, 상기 MgO와 상기 CaO를 합한 함량(B)의 비율(A/B)은 3~7 정도로 이루어진 것이 바람직하다.

- [0057] 상기 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 상기 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말은 유약 조성물의 분산 안정성을 높이는 역할을 한다.
- [0058] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 지르콘 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 상기 지르콘 분말은 백색도를 높이고 표면경도를 높이는 역할을 할 수 있다.
- [0059] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 Zn 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 유약 원료에 Zn 분말을 첨가하게 되면, 유약의 소수성을 확보하여 접촉각을 높일 수 있고 또한 백색도(L\*)를 높일 수 있는 효과도 있다.
- [0060] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 네오디뮴산화물(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 네오디뮴산화물(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 희토류계 산화물인 네오디뮴산화물(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 유약 조성물에 첨가함으로써, 1000℃ 이상의 세라믹 타일 제조를 위한 고온 소결 공정 이후에도 소수성을 가지면서 추가적으로 높은 표면 경도(hardness)를 가질 수 있다.
- [0061] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 세리아(CeO<sub>2</sub>) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 세리아(CeO<sub>2</sub>) 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 희토류계 산화물인 세리아(CeO<sub>2</sub>)를 유약 조성물에 첨가함으로써, 1000℃ 이상의 세라믹 타일 제조를 위한 고온 소결 공정 이후에도 소수성을 가지면서 추가적으로 높은 표면 경도(hardness)를 가질 수 있다.
- [0062] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 세라믹 타일의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0063] 세라믹 타일은 소지층(110), 엔고베층(120) 및 유약층(130)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 세라믹 타일은 점토 등의 소지 원료가 혼합되고 성형되어 1차 소성된 소지층(110) 위에 엔고베 조성물을 시유하여 엔고베층(120)을 형성하고 엔고베층(120) 상부에 유약 조성물을 시유하여 유약층(130)을 형성한 다음에 2차 소성을 거쳐서 제작된다. 세라믹 타일 중에서 바닥타일을 제조하는 경우에는 상기 1차 소성 공정이 필요하지 않다.
- [0064] 상술한 구조의 세라믹 타일을 제조하기 위하여 먼저, 소지 원료를 혼합하여 소지 조성물을 형성한다. 상기 소지 원료는 세라믹 타일의 기본 뼈대를 이루는 것이다. 예컨대, 상기 소지 원료로는 석회석 8~15중량%, 점토 20~25중량%, 도석 40~45중량%, 납석 10~15중량% 및 카올린 5~15중량%를 포함할 수 있다. 상기 혼합은 볼밀(ball mill), 유성밀(planetary mill), 어트리션밀(attrition mill) 등과 같은 다양한 방법을 사용할 수 있다.
- [0065] 이하, 볼밀법에 의한 혼합 공정을 구체적으로 설명한다. 상기 소지 원료를 볼밀링기(ball milling machine)에 장입하여 혼합한다. 볼 밀링기를 이용하여 일정 속도로 회전시켜 상기 소지 원료를 균일하게 혼합한다. 볼 밀에 사용되는 볼은 알루미늄, 지르코니아와 같은 세라믹으로 이루어진 볼을 사용할 수 있으며, 볼은 모두 같은 크기의 것일 수도 있고 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다. 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절하여 목표하는 입자의 크기로 분쇄하면서 혼합한다. 예를 들면, 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기는 1mm~50mm 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 100~500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있다. 볼 밀은 목표하는 입자의 크기 등을 고려하여 1~48시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 소지 조성물은 슬러리(slurry) 형태를 이룰 수도 있으며, 상기 소지 조성물에서 상기 소지 원료가 용매에 분산되어 고형분을 이루고 있다. 이 경우에 상기 용매는 상기 소지 조성물에 상기 고형분 100중량부에 대하여 30~80중량부 함유되게 하는 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 소지 조성물은 석회석 8~15중량%, 점토 20~25중량%, 도석 40~45중량%, 납석 10~15중량% 및 카올린 5~15중량%를 포함하는 소지용 과립분말로 제작된 것일 수도 있다.
- [0068] 상술한 방법에 의해 얻어진 소지 조성물을 원하는 형태로 성형한다. 상기 성형은 일반적으로 알려져 있는 가압 성형, 주입성형 등의 다양한 방법을 이용할 수 있다. 또한, 상기 성형 전에 소지 조성물에 대하여 탈철하는 공정, 분급하여 여과하는 공정 등을 추가로 수행할 수도 있다.
- [0069] 성형된 결과물을 1차 소성한다. 성형된 결과물을 전기로와 같은 로(furnace)에 장입하고 1차 소성 공정을 수행한다. 1차 소성하는 동안에 로(furnace) 내부의 압력은 일정하게 유지하는 것이 바람직하다. 상기 1차 소성은



1000~1250℃ 정도의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다. 1차 소성 온도가 1000℃ 미만인 경우에는 불완전한 소성으로 인해 세라믹 타일의 열적 또는 기계적 특성이 좋지 않을 수 있고, 1250℃를 초과하는 경우에는 에너지의 소모가 많아 비경제적이다. 상기 1차 소성은 산화 분위기(예컨대, 산소(O<sub>2</sub>) 또는 공기(air) 분위기)에서 실시하는 것이 바람직하다. 세라믹 타일 중에서 바닥타일을 제조하는 경우에는 상기 1차 소성 공정을 수행하지 않는다.

- [0070] 1차 소성되어 형성된 소지층(110) 상부에 엔고베 조성물을 시유하고 건조하여 엔고베층(120)을 형성한다. 소지층(110) 표면에 엔고베층(120)을 형성시키기 위해 엔고베 조성물을 제조하고, 성형되어 1차 소성된 소지층(110) 표면에 상기 엔고베 조성물을 도포하고 건조한다. 상기 엔고베 조성물은 점토 등의 고형분과 용매를 포함하는 슬러리 상태이며, 상기 용매는 상기 엔고베 조성물에 상기 고형분 100중량부에 대하여 30~80중량부 함유되게 하는 것이 바람직하다. 예컨대, 상기 고형분은 유리 프릿(glass frit) 45~75중량%, 장식 분말 2~15중량%, 규석 분말 10~30중량%, 카올린 분말 10~25중량% 및 지르콘 분말 0.1~10중량%를 포함할 수 있다. 상기 엔고베 조성물은 비중이 1.4~1.8 정도인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.5~1.7 정도이다. 상기 엔고베층(120)은 50~300 $\mu$ m 정도의 두께로 형성하는 것이 바람직하다. 엔고베(Engobe)층(120)은 소지층(110)의 컬러를 감추고 소지층(110)과 유약층(130)의 열팽창을 제어할 수 있는 중간층 역할을 한다.
- [0071] 상기 엔고베층(120) 상부에 유약 조성물을 시유하고 건조하여 유약층(130)을 형성한다. 엔고베층(120) 상부에 유약층(130)을 형성시키기 위해 유약 조성물을 제조하고, 상기 유약 조성물을 엔고베층(120)의 표면에 도포하고 건조한다. 상기 유약 조성물은 고형분과 용매를 포함하는 슬러리 상태이며, 상기 용매는 상기 유약 조성물에 상기 고형분 100중량부에 대하여 30~80중량부 함유되게 하는 것이 바람직하다. 예컨대, 상기 유약 조성물은 유리 프릿 분말 75~95중량%, 카올린 분말 1~20중량% 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말 0.1~7중량%를 포함하는 유약 원료를 포함한다.
- [0072] 유약 조성물 형성을 위한 유리 프릿 분말은 다음과 같이 제조할 수 있다.
- [0073] 유리 프릿 분말 형성을 위한 원료인 SiO<sub>2</sub> 분말, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말, MgO 분말 및 CaO 분말을 준비한다. 상기 SiO<sub>2</sub> 분말과 상기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 1:0.3~1:0.8 정도의 중량비를 이루고, 상기 MgO 분말과 상기 CaO 분말은 1:0.1~1:1 정도의 중량비를 이루며, 상기 SiO<sub>2</sub> 분말과 상기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 합한 함량(A)과, 상기 MgO 분말과 상기 CaO 분말을 합한 함량(B)의 비율(A/B)은 3~7 정도인 것이 바람직하다.
- [0074] 유리 프릿 분말 형성을 위한 원료(SiO<sub>2</sub> 분말, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말, MgO 분말 및 CaO 분말)와 증류수(DI water)를 배합하여 혼합하고, 증발기(Evaporator)에서 용매를 증발시키고 건조기에서 건조한 다음, 용융로에 장입하여 용융시킨 후, 급냉(Quenching) 시키고, 급냉된 시편(Quenched specimen)을 500~800℃ 정도의 온도에서 어닐링(annealing)한 후, 플래너터리 밀(Planetary mill) 등의 분쇄기에서 분쇄하여 유리 프릿 분말을 형성할 수 있다. 상기 유리 프릿 분말은 교반 시간을 조절하여 입도를 제어할 수가 있다.
- [0075] 이렇게 제조된 유리 프릿 분말의 성분은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1:0.3~1:0.8의 중량비를 이루고, MgO와 CaO가 1:0.1~1:1의 중량비를 이루며, 상기 SiO<sub>2</sub>와 상기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합한 함량(A)과, 상기 MgO와 상기 CaO를 합한 함량(B)의 비율(A/B)은 3~7 정도로 이루어진다.
- [0076] 상기 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 상기 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말은 유약 조성물의 분산 안정성을 높이는 역할을 한다.
- [0077] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 지르콘 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 지르콘 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 상기 지르콘 분말은 백색도를 높이고 표면경도를 높이는 역할을 할 수 있다.
- [0078] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 Zn 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 Zn 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 유약 원료에 Zn 분말을 첨가하게 되면, 유약의 소수성을 확보하여 접착각을 높일 수 있고 또한 백색도(L\*)를 높일 수 있는 효과도 있다.
- [0079] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 네오디뮴산화물(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 네오디뮴산화물(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것

이 바람직하다. 희토류계 산화물인 네오디뮴산화물(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 유약 조성물에 첨가함으로써, 1000℃ 이상의 세라믹 타일 제조를 위한 고온 소결 공정 이후에도 소수성을 가지면서 추가적으로 높은 표면 경도(hardness)를 가질 수 있다.

[0080] 상기 유약 조성물은 상기 유약 원료 100중량부에 대하여 세리아(CeO<sub>2</sub>) 분말 0.1~10중량부를 더 포함할 수 있다. 상기 세리아(CeO<sub>2</sub>) 분말은 30nm~10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 30nm~5 $\mu$ m의 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다. 희토류계 산화물인 세리아(CeO<sub>2</sub>)를 유약 조성물에 첨가함으로써, 1000℃ 이상의 세라믹 타일 제조를 위한 고온 소결 공정 이후에도 소수성을 가지면서 추가적으로 높은 표면 경도(hardness)를 가질 수 있다.

[0081] 유약층(130)은 미세기공이 존재하는 세라믹 타일 표면에서 유리질 막을 형성하여 강도 증진 및 흡수율 감소를 유도하고, 고유의 발색과 질감을 발현한다. 시유하는 방법은 다양한 방식으로 이루어질 수 있는데, 예컨대 엔고베층(120)이 형성된 결과물을 유약 조성물에 담그거나, 유약 조성물을 붓과 같은 도구로 바르거나, 유약 조성물을 스프레이 장치로 뿌리는 방식 등을 이용할 수 있다.

[0082] 상기 유약층(130)은 100~200 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 120~150 $\mu$ m 정도의 두께로 형성되게 하는 것이 바람직하다. 유약 조성물의 시유 시간, 시유 횟수 등을 조절하여 유약층(130)의 두께를 제어할 수가 있다.

[0083] 상기 유약층(130)이 형성된 결과물을 2차 소성하여 소지층(110), 소지층(110) 상부에 구비된 엔고베층(120) 및 엔고베층(120) 상부에 구비된 유약층(130)을 포함하는 세라믹 타일을 수득한다. 유약층(130)이 형성된 결과물을 전기로와 같은 로(furnace)에 장입하고 2차 소성 공정을 수행한다. 2차 소성하는 동안에 로(furnace) 내부의 압력은 일정하게 유지하는 것이 바람직하다. 상기 2차 소성은 1000~1200℃ 정도의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다. 2차 소성 온도가 1000℃ 미만인 경우에는 불완전한 소성으로 인해 세라믹 타일의 열적 또는 기계적 특성이 좋지 않을 수 있고, 1200℃를 초과하는 경우에는 에너지의 소모가 많아 비경제적이다. 상기 2차 소성은 산화 분위기(예컨대, 산소(O<sub>2</sub>) 또는 공기(air) 분위기)에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0084] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예를 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0085] 세라믹 바닥타일의 소지층을 제조하기 위해 소지 원료로서 석회석 12중량%, 점토 23중량%, 도석 42중량%, 납석 13중량% 및 카올린 10중량%를 배합하고 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling) 한 후, 80℃의 온도에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 급속몰드에 장입한 후, 250kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압성형하여 디스크 형태의 성형 시편을 제조하였다. 상기 성형 시편은 지름 30mm 크기로 제조하였다. 성형 시편을 1차 소성하였다. 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정으로 1차 소성을 수행하였다. 1차 소성의 최고 온도는 1150℃ 였고, 송차 시간은 50분으로 하였다. 상기 1차 소성은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.

[0086] 엔고베층을 형성하기 위해 유리 프릿 60중량%, 장석 5중량%, 규석 17중량%, 카올린 15중량% 및 지르콘 3중량%를 원료로 준비하였다. 볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 상기 엔고베층 형성을 위한 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 엔고베 조성물을 형성하였다. 상기 엔고베 조성물은 고형분이 60%를 이루도록 상기 증류수와 배합하여 형성하였다. 펠시유를 이용하여 상기 1차 소성된 시편 위에 상기 엔고베 조성물을 시유하고 6시간 동안 건조하였다.

[0087] 유약 조성물 형성을 위한 유리 프릿(F-1, F-2, F-3, F-4)을 제조하였다. 아래의 표 1에 유리 프릿(F-1, F-2, F-3, F-4)을 제조하기 위한 원료의 성분(단위: g)을 나타내었다.

표 1

[0088]

Label	SiO <sub>2</sub> (g)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	MgO (g)	CaO (g)
F-1	52.00	36.00	10.00	4.00
F-2	52.00	36.00	12.00	6.00
F-3	52.00g	36.00	14.00	8.00
F-4	52.00	36.00	16.00	10.00

[0089] 유리 프릿(F-1, F-2, F-3, F-4)을 제조하기 위한 SiO<sub>2</sub> 분말과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 합한 함량(A)과, MgO 분말 및 CaO

분말을 합한 함량(B)의 비율(A/B)을 아래의 표 2에 나타내었다.

표 2

[0090]

Label	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO + CaO	A/B
	(A)	(B)	
F-1	88.00	14.00	6.29
F-2	88.00	18.00	4.89
F-3	88.00	22.00	4.00
F-4	88.00	26.00	3.38

[0091]

유리 프리트를 제조하기 위하여 SiO<sub>2</sub> 분말, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말, MgO 분말 및 CaO 분말을 준비하였다. 표 1 및 표 2에 나타낸 바와 같은 함량으로 원료를 칭량하였다.

[0092]

원료(SiO<sub>2</sub> 분말, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말, MgO 분말 및 CaO 분말)와 증류수(DI water)를 10 : 90의 비율로 배합하고 6시간 동안 혼합하였고, 증발기(Evaporator)에서 용매를 증발시키고, 80℃의 건조기에서 24시간 동안 건조한 다음, 유리 용융로에 장입하여 1400℃에 2시간 동안 유지한 후, 차가운 물에 부어서 급냉(Quenching) 시키고, 급냉된 시편(Quenched specimen)을 600℃에서 1시간 동안 어닐링(annealing)한 후, 플래네티리 밀(Planetary mill)에서 어닐링된 결과물과 함께 ZrO<sub>2</sub> 볼(지름 1mm)를 넣고 (볼(Ball)과 어닐링된 결과물이 10 : 1 비율로 혼합) 3000rpm으로 교반하면서 유리 프리트를 형성하였다. 상기 유리 프리트는 교반 시간을 조절하여 입도를 제어하였다.

[0093]

Ca(OH)<sub>2</sub> 분말을 준비하였다. 상기 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말은 평균입경(D50) 3μm인 것을 사용하였다.

[0094]

엔고베층 상부에 유약층을 형성하기 위해 유약 원료로 아래의 표 3에 나타낸 바와 같이 유리 프리트(F-1, F-2, F-3, F-4)과 카올린을 혼합하거나(표 3에서 A, B, C, D), 유리 프리트(F-1, F-2, F-3, F-4), 카올린 및 상기 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말을 혼합하여 유약 조성물(표 3에서 E)을 제조하였다.

표 3

[0095]

	A	B	C	D	E
Kaolin의 함량 (wt%)	10	10	10	10	10
Frit의 함량 (wt%)	90	90	90	90	88
	(F-1)	(F-2)	(F-3)	(F-4)	(F-2)
Ca(OH) <sub>2</sub> 의 함량 (wt%)	0	0	0	0	2

[0096]

볼밀(ball mill) 용기에 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 넣고, 고흥분(프리트, 카올린, 그리고 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말)이 60중량%를 이루도록 상기 유약 원료와 증류수(Deionized water)를 장입한 후, 300rpm으로 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 습식 혼합한 후, 기포 제거를 위하여 상온에서 3시간 동안 숙성하여(방치하여) 상기 유약 조성물(A, B, C, D, E)을 형성하였다.

[0097]

실험예에 따라 제조된 유약 조성물의 TSI(Turbiscan Stability Index)와 점도를 아래의 표 4에 나타내었다.

표 4

[0098]

	A	B	C	D	E
TSI	2.96	2.94	2.88	2.91	2.54
점도 (poise)	4580	4652	4417	4534	4110

[0099]

표 4를 참조하면, A, B, C 및 D 유약 조성물에 비하여 E 유약 조성물의 TSI(Turbiscan Stability Index) 값이 낮은 것으로 나타났다. TSI(Turbiscan Stability Index) 값이 낮을수록 분산안정성이 우수한 것이다.

[0100]

상기 유약 조성물(A, B, C, D, E)을 엔고베 조성물이 도포된 표면에 스프레이 시유하고 6시간 동안 건조하였다. 유약 조성물(A, B, C, D, E)의 스프레이 시유 시간 및 횟수를 조절하여 유약층의 두께를 제어하였다.

[0101] 유약 조성물(A, B, C, D, E)이 시유된 결과물에 대하여 2차 소성을 진행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 유약 조성물이 시유된 결과물이 송차 방식으로 로(furnace)를 지나가게 하는 신속 소성 공정을 수행하여 세라믹 타일을 수득하였다. 2차 소성의 최고 온도는 1050℃ 였고, 송차 시간은 40분으로 하였다. 상기 2차 소성은 공기 (air) 분위기에서 실시하였다.

[0102] 유약 조성물(A, B, C, D, E)을 사용하여 실험예에 따라 제조된 세라믹 타일의 표면거칠기를 아래의 표 5에 나타내었다.

표 5

	A	B	C	D	E
Kaolin의 함량 (wt%)	10	10	10	10	10
Frit의 함량 (wt%)	90 (F-1)	90 (F-2)	90 (F-3)	90 (F-4)	88 (F-2)
Ca(OH) <sub>2</sub> 의 함량 (wt%)	0	0	0	0	2
Surface roughness of body (mm)	9.60	9.75	9.86	9.82	9.79

[0104] 유약 조성물(A, B, C, D, E)을 사용하여 실험예에 따라 제조된 세라믹 타일의 유약층 두께 균일성을 아래의 표 6에 나타내었다. 도 1a에 나타낸 바와 같이, 5개 point에 대한 침투깊이를 측정하여 평균값을 나타내었다.

표 6

	A	B	C	D	E
최대(μm)	368	340	346	340	314
최소(μm)	301	301	295	286	292
차이(μm)	67	39	51	54	26
평균(μm)	345	324	339	312	308

[0106] 표 6을 참조하면, 차이가 작을수록 우수한 것을 의미하며, E 유약 조성물을 사용한 경우에 유약층 두께 균일성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

[0107] 유약 조성물(A, B, C, D, E)을 사용하여 실험예에 따라 제조된 세라믹 타일의 꺾임강도 및 내마모성을 아래의 표 7에 나타내었다.

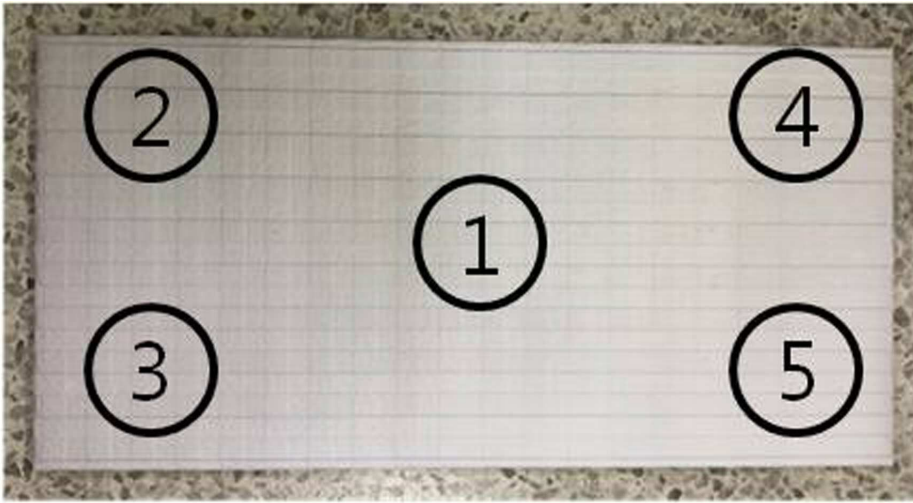
표 7

	A	B	C	D	E
꺾임강도 (N/cm)	64	62	67	68	77
내마모성 (g)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

[0109] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

도면1a



도면1b

