



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0140340
(43) 공개일자 2017년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/02 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/0229 (2013.01)
A62B 7/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7034089
(22) 출원일자(국제) 2016년04월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년11월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/028364
(87) 국제공개번호 WO 2016/176087
국제공개일자 2016년11월03일
(30) 우선권주장
62/153,555 2015년04월28일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
랜킨 매튜 에이
캐나다 엔5브이 3알6 온타리오 런던 옥스포드 스트리트 1840
(74) 대리인
제일특허법인

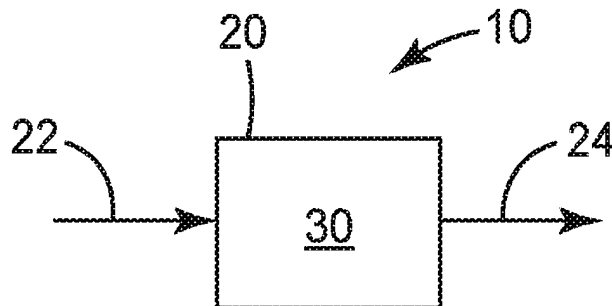
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **호흡기 보호용 필터 매체**

(57) 요약

필터 매체 조성물은 평균 기공 크기(BJH 방법)가 1 내지 3 nm의 범위이고 표면적(BET)이 적어도 200 m²/g 또는 적어도 250 m²/g 또는 적어도 300 m²/g인 페리하이드라이트 재료를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/0237 (2013.01)
B01J 20/0244 (2013.01)
B01J 20/28016 (2013.01)
B01J 20/28061 (2013.01)
B01J 20/2808 (2013.01)
B01J 20/28083 (2013.01)
B01J 20/3042 (2013.01)
B01D 2259/4541 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

평균 기공 크기(BJH 방법)가 1 내지 3 nm의 범위이고 표면적(BET)이 적어도 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 적어도 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 적어도 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 도핑된 페리하이드라이트(ferrihydrite) 재료를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는 철:도펀트의 몰비가 95:5 내지 75:25 또는 90:10 내지 80:20의 범위인, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는, 금속, 예컨대 Cu, Zn, Ca, Ti, Mg, Zr, Mn, Al, Si, Mo, Ag 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도펀트 재료를 포함하는, 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는, Cu 또는 Zn인 도펀트 재료를 포함하는, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는, 12 내지 50 또는 20 내지 40의 미국 표준 체 시리즈 범위의 메시 크기를 갖는 과립인, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는 압축 유도된 과립의 형태인, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는, 중위 최대 측방향 치수가 1 내지 100 마이크로미터 또는 15 내지 45 마이크로미터 또는 20 내지 40 마이크로미터의 범위 또는 약 30 마이크로미터인 응집체 입자들을 한정하는, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는 수분 함량이 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만인, 조성물.

청구항 9

공기 스트림 입구 및 공기 스트림 출구를 갖고 상기 공기 스트림 입구와 상기 공기 스트림 출구 사이에 유체 연통되어 있는 일정량의 여과 매체를 함유하는 하우징을 포함하는 호흡기 보호 필터로서,

상기 여과 매체는, 자립형(free-standing)이고 과립형인 도핑된 페리하이드라이트 재료를 포함하는, 호흡기 보호 필터.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는, 주위 조건 또는 대기압 및 -20 내지 40°C 및 5% 내지 95% 상대 습도에서 상기 여과 매체를 통과하는 공기 스트림으로부터 유해 가스를 제거할 수 있는, 호흡기 보호

필터.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 여과 매체는 적어도 20 중량% 또는 적어도 30 중량% 또는 적어도 50 중량%의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 포함하는, 호흡기 보호 필터.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는 철:도펀트의 몰비가 95:5 내지 75:25 또는 90:10 내지 80:20의 범위인, 호흡기 보호 필터.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는, 금속, 예컨대 Cu, Zn, Ca, Ti, Zr, Mg, Mn, Al, Si, Mo, Ag 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도펀트 재료를 포함하는, 호흡기 보호 필터.

청구항 14

제8항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는, Cu 또는 Zn인 도펀트 재료를 포함하는, 호흡기 보호 필터.

청구항 15

제8항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료는, 12 내지 50 또는 20 내지 40의 미국 표준 체 시리즈 범위의 메시 크기를 갖는 과립을 한정하는, 호흡기 보호 필터.

청구항 16

수화된 철(III) 염을 금속 도펀트 염과 배합하여 혼합물을 형성하는 단계;

중탄산염 재료를 상기 혼합물과 블렌딩하여, 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물(co-product)을 형성하는 단계;

상기 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물을 수분 함량이 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만인 되게 건조시켜, 건조된 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물을 형성하는 단계;

상기 염 공생성물을 물로 세척 제거하여 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 형성하는 단계; 및

상기 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 수분 함량이 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만인 되게 건조시켜, 건조된 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 중탄산염 재료는 중탄산나트륨인, 방법.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 상기 방법은 모든 방법 단계들에 대한 가공 온도가 115℃ 이하인, 방법.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 건조 단계들은 상기 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물 또는 상기 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료로부터 물 또는 수분만을 제거하는, 방법.

청구항 20

제16항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 도펀트 염은 Cu 또는 Zn을 포함하는, 방법.

청구항 21

제16항 또는 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 배합하여 형성하는 단계는 수화된 철(III) 염:금속 도펀트 염의 몰비를 95:5 내지 75:25 또는 90:10 내지 80:20의 범위로 배합하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 22

제16항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물은 분말 혼합물이고, 상기 중탄산염 재료는 분말 중탄산염 재료인, 방법.

청구항 23

제16항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료를 12 내지 50 또는 20 내지 40의 미국 표준 체 시리즈 범위의 메시 크기를 갖는 과립으로 압축하거나 과립화하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 24

제16항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 페리하이드라이트 재료를 호흡기 보호 필터 내로 배치시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

발명의 설명

배경 기술

- [0001] 호흡기 필터 카트리지에 사용되는 수작제는 전형적으로 활성탄을 기반으로 한다. 활성탄의 속성은 유기 증기(OV)를 흡착하는 그의 능력이다. 활성탄은 표면적이 높기는 하지만, 일반적으로 암모니아와 같은 저비점 극성 화합물을 흡착하는 것이 불가능하며, 이에 따라 오염물과 반응하고 이를 포획하기 위하여 어떠한 유형의 함침제가 사용된다.
- [0002] 다른 오염 가스 ('유해' 가스, 예를 들어 산성 가스, 암모니아, 시안화물, 알데하이드)를 여과하기 위하여, 함침으로 알려진 공정에서 화학물질이 활성탄에 첨가된다. 예를 들어, 루이스 산성 전이 금속 염 $ZnCl_2$ 는 탄소에 첨가되어 암모니아 제거를 위한 수작제를 생성한다. 임의의 지지체(예를 들어, 활성탄)의 함침은 지지체의 고표면적을 파괴하지 않고서 충분한 양의 반응성 함침제를 로딩하는 것의 균형을 수반한다.
- [0003] 수작제 성분으로서 무기 재료를 고려할 때, 독성, 관련 조건 하에서의 안정성, 및 비용과 같은 인자들이 핵심 속성을 나타낸다. 구리 및 아연을 기반으로 한 전통적인 탄소 함침제는 종종, 수용액 또는 암모니아성 용액 중에 가용성인 Cu 및/또는 Zn 염으로 처리된 활성탄의 열분해(약 180 내지 200°C에서)를 통해 형성된, 2⁺ 산화 상태의 산화물이다. 그러나 단독으로의 이들 무기 재료는 각각 일반적으로 낮은 다공성 및 표면적이 문제가 된다.
- [0004] 수화된 재료 및 수산화물-함유 재료를 비롯하여, 알려진 철 산화물이 십여 개를 넘는다. 일반적으로, 이들 화합물은 천연 상태로 존재하고, 또한 실험실에서 합성될 수 있다. 높은 다공성 및 표면적을 갖는 철 산화물은 비수성 용매, 주형 시약(templating reagent), 및 높은 하소 온도를 사용하여 통상 제조된다. '2-회절선(two-line)' 페리하이드라이트(ferrihydrite)(이하, 페리하이드라이트로 지칭됨)로 알려진 천연 발생 철 산화물 광물은 나노결정질 응집체로 구성되고, X-선 회절(XRD) 방법에서 2개의 경계가 불명확한 광폭의 최대값을 특징으로 한다.

발명의 내용

- [0005] 본 발명은 호흡기 보호용 필터 매체에 관한 것이다. 특히, 필터 매체는 호흡 공기 스트림으로부터 유해 가스를 제거할 수 있는 비지지형(unsupported) 페리하이드라이트 재료이다. 페리하이드라이트 재료는 저온 수계 공정을 사용하여 제조될 수 있고, 도핑된 재료일 수 있다.
- [0006] 일 태양에서, 조성물은 평균 기공 크기(BJH 방법)가 1 내지 3 nm의 범위이고 표면적(BET)이 적어도 200 m²/g 또는 적어도 250 m²/g 또는 적어도 300 m²/g인 도핑된 페리하이드라이트 재료를 포함한다.

- [0007] 다른 태양에서, 호흡기 보호 필터는, 공기 스트림 입구 및 공기 스트림 출구를 갖고 상기 공기 스트림 입구와 상기 공기 스트림 출구 사이에 유체 연통되어 있는 일정량의 여과 매체를 함유하는 하우징을 포함한다. 상기 여과 매체는 자립형(free-standing)이고 과립형인 도핑된 페리하이드라이트 재료를 포함한다.
- [0008] 추가의 태양에서, 상기 방법은, 수화된 철(III) 염을 금속 도펀트 염과 배합하여 혼합물을 형성하고, 중탄산염 재료를 상기 혼합물과 블렌딩하여, 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물(co-product)을 형성하는 것을 포함한다. 이어서, 본 방법은, 상기 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물을 수분 함량이 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만이 되게 건조시켜, 건조된 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물을 형성하는 것을 포함한다. 이어서, 상기 염 공생성물을 물로 세척 제거하여 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 형성하고, 상기 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 수분 함량이 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만이 되게 건조시켜, 건조된 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 형성한다.
- [0009] 하기의 상세한 설명을 읽음으로써 이들 및 다양한 기타 특징 및 이점이 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 본 발명은 본 발명의 다양한 실시 형태의 하기 상세한 설명을 첨부 도면과 관련하여 고려하면 더 완전히 이해될 수 있다:
- 도 1은 예시적인 호흡기 보호 필터의 개략도이다.
- 도 2는 예시적인 방법의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하의 상세한 설명에서, 본 명세서의 일부를 형성하고 예시로서 몇몇 특정 실시 형태가 도시된 첨부 도면을 참조한다. 다른 실시 형태가 고려되며 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적 의미로 해석되어서는 안 된다.
- [0012] 본 명세서에서 사용된 과학 용어 및 기술 용어 모두는 달리 명시되지 않는 한 당업계에서 일반적으로 사용되는 의미를 갖는다. 본 명세서에 제공된 정의는 본 명세서에 빈번하게 사용되는 소정 용어의 이해를 용이하게 하기 위한 것이며 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0013] 달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 청구범위에 사용되는 특징부 크기, 양, 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 청구범위에 나타낸 수치 파라미터는 근사치이며, 이 근사치는 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하는 당업자가 추구하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다.
- [0014] 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함)와 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.
- [0015] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는, 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한, 복수의 지시 대상을 갖는 실시 형태를 포함한다.
- [0016] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로, 그 내용이 명백히 달리 지시하지 않는 한, 그의 의미에 있어서 "및/또는"을 포함하는 것으로 사용된다.
- [0017] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "갖는다", "갖는", "함유하다", "함유하는", "포함하다", "포함하는" 등은 그의 개방형 의미로 사용되며, 일반적으로 "포함하지만 이로 한정되지 않는"을 의미한다. "~로 본질적으로 이루어진", "~로 이루어진" 등은 "포함하는" 등에 포괄됨이 이해될 것이다.
- [0018] 용어 "자립형" 재료는 비지지형 재료, 또는 지지 재료 상으로 함침되지 않은 재료를 지칭한다.
- [0019] 본 발명은 호흡기 보호용 필터 매체에 관한 것이다. 특히, 필터 매체는 호흡 공기 스트림으로부터 반응성 가스를 제거할 수 있는 비지지형 페리하이드라이트 재료이다. 페리하이드라이트 재료는 저온 수계 공정을 사용하여 형성될 수 있고, 도핑된 재료일 수 있다. 페리하이드라이트 재료는 평균 기공 크기가 1 내지 3 nm의 범위이고(BJH 방법), 표면적이 적어도 200 m²/g 또는 적어도 250 m²/g 또는 적어도 300 m²/g이다(BET 방법). 호흡기 보호 필터 내의 여과 매체는 적어도 20 중량%, 또는 적어도 30 중량%, 또는 적어도 50 중량%의 페리하이드라이트 재료를 갖는다. 페리하이드라이트 재료는 115℃ 미만 또는 110℃ 미만의 온도에서 형성될 수 있다. 페리하이드라이트

드라이트 재료의 형성은 물 또는 수분만을 제거하는 적어도 하나의 건조 단계를 포함한다. 페리하이드라이트 재료는 12 내지 50의 미국 표준 체 시리즈 범위의 메시 크기로 과립화된다. 본 발명은 그렇게 제한되지 않지만, 본 발명의 다양한 태양에 대한 이해는 이하에 제공된 예들의 논의를 통해 얻어질 것이다.

- [0020] 도 1은 예시적인 호흡기 보호 필터(10)의 개략도이다. 호흡기 보호 필터(10)는 하우징(20)을 포함하며, 하우징은 공기 스트림 입구(22) 및 공기 스트림 출구(24)를 갖고, 공기 스트림 입구(22)와 공기 스트림 출구(24) 사이에 유체 연통되어 있는 일정량의 여과 매체(30)를 함유한다. 여과 매체(30)는 자립형이고 과립형인 도핑된 페리하이드라이트 재료를 포함한다. 많은 실시 형태에서, 여과 매체(30)는 적어도 20 중량% 또는 적어도 30 중량% 또는 적어도 50 중량%의 페리하이드라이트 재료 또는 도핑된 페리하이드라이트 재료를 포함한다.
- [0021] 여과 매체(30)는 하나 이상의 추가 유형의 여과 재료, 예컨대 활성탄을 포함할 수 있다. 페리하이드라이트 재료는 지지 재료, 예컨대 활성탄 상으로 함침되지 않는다.
- [0022] 페리하이드라이트 재료는 주위 조건 또는 대기압 및 -20 내지 40℃ 및 5% 내지 95% 상대 습도에서 여과 매체(30)를 통과하는 공기 스트림으로부터 유해 가스를 제거할 수 있다. 이러한 유해 가스는 산성 가스 및 염기성 가스 둘 모두를 포함한다.
- [0023] 본 명세서에 기재된 페리하이드라이트 재료는 평균 기공 크기(BJH 방법)가 1 내지 3 nm의 범위이고 표면적(BET)이 적어도 200 m²/g 또는 적어도 250 m²/g 또는 적어도 300 m²/g이다. 도핑된 페리하이드라이트 재료는 철:도펀트의 몰비가 95:5 내지 75:25 또는 90:10 내지 80:20의 범위이다.
- [0024] 페리하이드라이트 재료는 금속, 예컨대 Cu, Zn, Ca, Ti, Mg, Zr, Mn, Al, Si, Mo, Ag 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도펀트 재료로 도핑되어, 도핑된 페리하이드라이트 재료를 형성할 수 있다. 도펀트는 유의한 효과를 위하여 산화철 내로 혼입되는 2차 금속 산화물일 수 있다. 많은 실시 형태에서, 도핑된 페리하이드라이트 재료는 도펀트 재료로서 Cu, Zn 및/또는 Mn을 포함한다. 도핑된 페리하이드라이트 재료는 수분 함량이 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만이다.
- [0025] 페리하이드라이트 재료는, 주위 최대 측방향 치수가 1 내지 100 마이크로미터 또는 15 내지 45 마이크로미터 또는 20 내지 40 마이크로미터의 범위 또는 약 30 마이크로미터인 응집체 입자들을 한정하는 분말 재료를 형성한다. 이들 입자는 메시 크기가 12 내지 50 또는 20 내지 40의 범위인 과립을 한정하도록 과립화된다. 임의의 유용한 과립화 공정이 이용될 수 있다. 많은 실시 형태에서, 과립은 결합제의 사용 없이 압축을 가하여 형성된다. 페리하이드라이트 과립은 수분 함량이 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만이다.
- [0026] 도 2는 예시적인 방법(100)의 흐름도이다. 본 방법은 블록(110)에서 수화된 철(III) 염을 금속 도펀트 염과 배합하여 혼합물(분말 혼합물)을 형성하는 단계, 및 블록(120)에서 중탄산염 재료(바람직하게는, 분말 중탄산나트륨)를 상기 혼합물과 블렌딩하여, 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물을 형성하는 단계를 포함한다. 이어서, 블록(130)에서 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물을 수분 함량이 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만이 되게 건조시켜, 건조된 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물을 형성한다. 블록(140)에서 염 공생성물을 세척 제거하여 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 형성한다. 블록(150)에서 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 수분 함량이 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만이 되게 건조시켜, 건조된 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 형성한다. 이어서, 블록(160)에서의 도핑된 페리하이드라이트 재료를 과립화하여, 블록(170)에서 과립화된 여과 매체 생성물을 형성한다.
- [0027] 방법(100)은 비교적 낮은 온도에서 일어난다. 많은 실시 형태에서, 방법(100)은 모든 단계들에 대한 가공 온도가 115℃ 이하 또는 110℃ 이하이다. 많은 실시 형태에서, 건조 단계들(130, 150)은 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료 및 염 공생성물 또는 습윤 상태의 도핑된 페리하이드라이트 재료로부터 물 또는 수분만을 제거한다.
- [0028] 본 명세서에 기재된 도핑된 페리하이드라이트 재료의 제조에 대한 일반적인 예시적 절차는 하기를 포함한다:
- [0029] (i) 혼합 용기 내에서의 적절한 화학량론비의 고체 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 및 다른 금속 염(예를 들어, Cu, Zn, Mn, Al)의 배합 및 혼합. 이들 분말을 자유-유동(예를 들어, 분명한 덩어리가 없음) 분말이 되고 비교적 균질하게 나타나도록 혼합한다.
- [0030] (ii) 적절한 비의 자유-유동 중탄산염 분말의 첨가.
- [0031] (iii) 이어서, 생성된 분말 혼합물을 수동으로 또는 기계적 교반을 사용하여 함께 그라인딩하여 시약들을 혼합

한다. 혼합물은 반응 과정에 걸쳐 포말성(frothy)(CO₂ 발생 및 물 방출)이 되고, 적색-오렌지색 슬러리로 점차로 어두워진다. 가스 발생이 중지될 때까지 혼합은 계속된다. 이 기간 후에, 교반된 혼합물은 갈색을 띤 고체로 농후해진다.

[0032] (iv) 생성된 갈색 재료를 일정 시간 동안 100 내지 105℃에서 오븐 내에 넣어두어서 물이 10 중량% 미만이 되게 건조시킨다. 이 기간 후에, 니트레이트 염 및 가능한 다른 공생성물이 건조된 재료에서 관찰된다.

[0033] (v) 이어서, 고체를 여과 장치에 옮기고, 적절한 양의 물로 세척하여, 수용성 염 공생성물의 고체를 제거한다.

[0034] (vi) 세척된 재료를 일정 시간 동안 100 내지 105℃에서 오븐 내에 넣어두어서 물이 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만이 되게 건조시킨다. 이 생성물은 갈색을 띤 색상을 갖는다.

[0035] 도핑된 페리하이드라이트 재료의 제조를 위한 추가의 절차는 수용액 중에 함께 용해된 철 및 2차 금속 염의 침전을 포함한다. 이는, 하기의 실시예 6에 기재된 바와 같이, 염기의 첨가에 의해 산성 금속 염 용액의 pH를 pH 7 내지 8로 상승시킴으로써 달성된다. 이 방법은 실시예 1 내지 실시예 5보다 더 무겁게 응집된 재료를 형성할 수 있으며, 그 결과, 표 2에 기록된 바와 같이 더 큰 입자 크기를 가져온다.

[0036] 본 개시 내용의 목적 및 이점은 하기 예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항은 본 개시 내용을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0037] 실시예

[0038] 실시예에서 모든 부, 백분율, 비 등은 달리 지시되지 않는다면 중량 기준이다. 사용되는 용매 및 기타 시약은, 달리 명시되지 않는다면, 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corp.)으로부터 입수한다.

[0039] 재료 목록

[0040] 달리 나타내지 않는 한, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe₂(SO₄)₃ · 2.5H₂O, CuSO₄ · 5H₂O, NaOH, NH₄HCO₃, 및 NaHCO₃는 시그마-알드리치 컴퍼니(미국 미주리주 세인트루이스 소재)로부터 시약 등급으로 입수하였다.

[0041] 실시예 1

[0042] 문헌[Inorg. Chem. 51 (2012) 6421]에 주어진 절차에 따라 도핑되지 않은 페리하이드라이트를 제조하였다. 요약하면, 막자사발 및 막자로 30분 동안 0.05 mol의 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O를 0.15 mol의 NH₄HCO₃와 배합하였다. 생성된 생성물을 정적 공기 하에서 머플로(muffle furnace) 내에서 100℃에서 14시간 동안 건조시킨 후에, 5 cm 직경 부흐너 깔때기(Buchner funnel) 및 피셔브랜드(Fisherbrand) 여과지(중간 다공도, 등급 P5)가 구비된 진공 여과 장치를 사용하여 3회 50 mL 분량씩의 탈이온수로 재료를 세척하였다. 이어서, 여과된 고체를 100℃에서 14시간 동안 건조시켜 수분 함량이 5 중량% 미만이 되게 한다. 이어서, 생성된 재료를 70000 PSI의 압력을 사용하여 13 mm 다이 및 카버(Carver) 프레스를 사용하여 펠릿으로 형성하였다. 이어서, 펠릿을 파쇄하고, 20 × 40 메시 과립으로 크기를 정한다.

[0043] 실시예 2

[0044] NH₄HCO₃ 대신에 NaHCO₃를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 절차를 사용하여 도핑되지 않은 페리하이드라이트를 제조하였다. 대략 30초에 걸쳐 교반하면서, 미리 그라인딩된 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O에 NaHCO₃를 첨가하였다. 분말 혼합물은 적색을 띤 오렌지색으로 되었으며, 처음 수분에 걸쳐 교반하는 동안 이산화탄소 가스 발생이 관찰되었다. 암갈색 슬러리가 경질화되고 가스 발생이 더 이상 관찰되지 않을 때까지 대략 25분 동안 막자에 의한 수동 교반을 계속하였다. 이어서, 고체 혼합물을 건조시키고, 100℃로 설정된 오븐 내에 넣었다. 14시간 후에, 건조된 고체는 덩어리진 재료의 상부 상에 백색 분말 코팅을 갖는 것으로 나타났다. 고체를 여과하고, 세척하고, 건조시키고, 실시예 1과 유사한 방식으로 과립으로 형성하였다.

[0045] 실시예 3

[0046] 초기 Cu:Fe 몰비 1:9를 사용하여 구리-도핑된 페리하이드라이트를 제조하였다. 미리 그라인딩된 분말 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O(909 g, 2.25 mol), Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O(59.7 g, 0.25 mol) 및 NaHCO₃(609 g, 7.25 mol)를 칭량하여 별개의

용기들 내로 넣었다. 이어서, 4 L 스테인리스 강 보울 내에서 질산구리(II)를 질산철(III)과 배합하고, 분말들을 막자로 수분 동안 친밀하게 혼합하였다. 중탄산나트륨의 첨가 후에, 분말 혼합물은 적색을 띤 오렌지색으로 되었으며, 처음 수분에 걸쳐 교반하는 동안 이산화탄소 가스 발생이 관찰되었다. 암갈색 슬러리가 경질화되고 가스 발생이 더 이상 관찰되지 않을 때까지 대략 45분 동안 막자에 의한 수동 교반을 계속하였다. 이어서, 고체 혼합물을 건조시키고, 100℃로 설정된 강제 공기 오븐 내에 14시간 동안 넣어두었으며, 이 시간 후에, 건조된 고체는 덩어리진 재료의 상부 상에 백색 분말 코팅을 갖는 것으로 나타났다. 이어서, 고체를 피셔브랜드 여과지(거친 다공도(coarse porosity), 등급 P8)가 장착된 11 cm 직경 부호너 깔때기에 옮겼다. 진공 여과 플라스크에 대한 깔때기의 부착 후에, 고체를 탈이온수(500 mL 분량씩으로 3.5 L)로 세척하였다. 고체를 여과하고 수분 함량이 5 중량% 미만이 되게 건조시키고, 실시예 1과 유사한 방식으로 과립으로 형성하였다.

[0047] 실시예 4

[0048] NaHCO_3 대신에 NH_4HCO_3 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 유사한 절차로 초기 Cu:Fe 몰비 1:4를 사용하여 구리-도핑된 페리하이드라이트를 제조하였다. 제1 건조 단계 후에, 건조된 고체는 약간 푸르스름한 백색 결정이 상부 표면 상에 침착된 것으로 나타났다. 실시예 3에서 관찰된 바와 같은 무색 세척액 대신에, 사용된 세척수의 처음 2 L에 대해 푸르스름한 색의 여과액이 관찰되었다. 여과된 고체를 수분 함량이 5 중량% 미만이 되게 건조시키고, 실시예 1과 유사한 방식으로 과립으로 형성하였다.

[0049] 실시예 5

[0050] $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 대신에 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하고, 6.75 mol의 NH_4HCO_3 를 7.25 mol 대신 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4로 이어지게 하는 것과 유사한 절차로 초기 Zn:Fe 몰비 1:4를 사용하여 아연-도핑된 페리하이드라이트를 제조하였다. 실시예 4에서 관찰된 바와 같은 청색 세척액 대신에, 오렌지색 세척액이 관찰되었다. 여과된 고체를 수분 함량이 5 중량% 미만이 되게 건조시키고, 실시예 1과 유사한 방식으로 과립으로 형성하였다.

[0051] 실시예 6

[0052] 초기 Cu:Fe 비 1:9를 사용하여 구리-도핑된 페리하이드라이트를 제조하였다. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (50.6 g, 0.10 mol)의 용액을 500 mL의 탈이온수에서 제조하였다. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5.74 g, 0.023 mol)의 별개의 용액을 500 mL의 탈이온수에서 제조하였다. 이어서, 이들 용액을 2000 mL 비커에 첨가하고 자기적으로 교반하였다. 5 내지 10 분의 혼합 후에, 3.0 mol/L의 NaOH 용액을 대략 3.4 mL/min의 유량으로 MasterFlex[®] 연동 펌프를 사용하여 적가하였다. 227 mL를 첨가한 후에 NaOH의 유동을 종료하였으며, 반응 혼합물의 pH는 대략 7이었다. 염기 첨가가 완료된 후에 혼합물을 1.5시간 동안 교반되게 두었다. 이어서, 교반을 정지하고, 혼합물을 하룻밤 16시간 동안 침강되게 두었다. 생성된 상층액의 대부분(반응 혼합물 부피 기준으로 대략 70%)을 비커에서 따라내고, 이어서 나머지 내용물을 피셔브랜드 여과지(거친 다공도, 등급 P8)가 장착된 11 cm 직경 부호너 깔때기에 옮겼다. 진공 여과 플라스크에 대한 깔때기의 부착 후에, 고체를 탈이온수(250 mL 분량씩으로 750 L)로 세척하였다. 고체를 여과하고, 수분 함량이 10 중량% 미만이 되게 건조시켰다. 건조된 재료를 파쇄하고, 20 × 40 메시 과립으로 크기를 정한다.

[0053] 시험 방법

[0054] 튜브 시험

[0055] 파과(breakthrough) 시험을 위하여 튜브 시험 장치를 사용하였다. 사용된 샘플 튜브들은 미세한 스테인리스 강 메시가 기저부 부근에 있는 폴리비닐클로라이드(PVC)(내경 = 6.5 mm)로 구성된다. 이들 튜브에는 시험을 위하여 지정된 부피의 필터 매체 과립이 로딩되고, 단단한 표면에 대고 하단을 반복해서 탭핑(tapping)함으로써 일정 부피로 패킹된다. 샘플 튜브를 울트라-토르(ultra-torr)(Swagelok) 피팅부품을 사용하여 가요성 테플론 튜빙에 연결한다. 이어서, 원하는 농도의 시험 가스(challenge gas)를 지정된 유량으로 튜브의 상부(입구) 부분을 통해 수직 튜브를 통해 전달하고, 이어서 튜브의 하단(출구)을 통해 수착층(sorbent bed)을 빠져나가는 유출 가스를 분석을 위하여 검출기에 수송한다.

[0056] SO_2 파과 시험:

[0057] 상업적 벤더로부터 입수되었거나 주어진 실시예에 따라 제조된, 1 또는 1.7 cc 부피의 필터 매체 과립의 샘플을 상기에 개략적으로 설명된 튜브 시험 장치에 전달하고 칭량하였다. 이 경우에, 출구 가스 스트림을 미란 사파

이어(MIRAN SapphIRe) IR 휴대용 공기 분석기에 의해 분석하였다. 부피에 있어서 유의한 감소가 육안으로 관찰되지 않을 때까지 필터 매체 과립을 "탭핑"하였다. 이어서, 튜브 내의 샘플을 린드(Linde)(캐나다 온타리오주 워트비 소재)로부터의 보증된 가스 혼합물로부터의 공기 중 약 1000 ppm의 이산화황(SO_2)을 함유한 대략 200 mL/min의 컨디셔닝된 공기(15% RH 미만)의 시험 스트림에 노출시켰다. 필터 매체 과립의 하류측에 있는 공기를 미란 사파이어 IR 휴대용 공기 분석기를 사용하여 과파에 대하여 모니터링하였다. 샘플의 하류측에서 20 ppm의 농도가 관찰된 시간으로서 과파 시간을 규정하였다.

[0058] NH_3 과파 시험:

[0059] 상업적 벤더로부터 입수되었거나 주어진 실시예에 따라 제조된, 1 또는 1.7 cc 부피의 필터 매체 과립의 샘플을 상기에 개략적으로 설명된 튜브 시험 장치에 전달하고 칭량하였다. 이 경우에, 출구 가스 스트림을 미란 사파이어 IR 휴대용 공기 분석기에 의해 분석하였다. 부피에 있어서 유의한 감소가 육안으로 관찰되지 않을 때까지 필터 매체 과립을 "탭핑"하였다. 이어서, 튜브 내의 샘플을 린드(캐나다 온타리오주 워트비 소재)로부터의 보증된 가스 혼합물로부터의 공기 중 약 1000 ppm의 암모니아(NH_3)를 함유한 대략 200 mL/min의 컨디셔닝된 공기(15% RH 미만)의 시험 스트림에 노출시켰다. 필터 매체 과립의 하류측에 있는 공기를 미란 사파이어 IR 휴대용 공기 분석기를 사용하여 과파에 대하여 모니터링하였다. 샘플의 하류측에서 20 ppm의 농도가 관찰된 시간으로서 과파 시간을 규정하였다.

[0060] HCN 과파 시험:

[0061] 상업적 벤더로부터 입수되었거나 주어진 실시예에 따라 제조된, 1.7 cc 부피의 필터 매체 과립의 샘플을 상기에 개략적으로 설명된 튜브 시험 장치에 전달하고 칭량하였다. 이 경우에, 화염 이온화 검출기를 구비한 가스 크로마토그래프(GC-FID)에 의해 출구 가스 스트림을 분석하였다. 부피에 있어서 유의한 감소가 육안으로 관찰되지 않을 때까지 필터 매체 과립을 "탭핑"하였다. 이어서, 튜브 내의 샘플을 약 2000 ppm의 시안화수소(HCN)를 함유한 대략 260 mL/min의 컨디셔닝된 공기(15% RH 미만)의 시험 스트림에 노출시켰다. 필터 매체 과립의 하류측에 있는 공기를, 시험 가스인 HCN , 및 HCN 의 일반적인 반응 생성물인 시아노겐(NCCN) 둘 모두에 대해 GC-FID 시스템을 사용하여 과파에 대해 모니터링하였다. 샘플의 하류측에서 5 ppm의 HCN 또는 NCCN 농도가 관찰된 시간으로서 과파 시간을 규정하였다.

[0062] 분말 X-선 회절:

[0063] 40 kV의 전압 및 30 mA의 전류에서 작동되는 필립스(Phillips) PW 1720 X-선 발생기를 사용하여 분말 X-선 회절 패턴을 수집하였다. 이 시스템에는 $\text{Cu K}\alpha$ 방사선원(파장 = 1.54178 Å) 및 회절 빔 단색화 장치가 구비되어 있다. 전형적인 조건은 0.05°/스텝의 스캔 속도 및 40 s/스텝의 체류 시간이었다. 샘플들을 미세한 분말로 그라인딩하고, 알루미늄 샘플 홀더 상에 마운팅하였다.

[0064] 표면적 및 기공 크기 측정:

[0065] 77 K에서 마이크로메리틱스(Micromeritics) ASAP2010을 사용하여 N_2 흡착 등온선 및 기공 크기 분포를 결정하였다. 측정 전에 샘플들을 100°C에서 2 내지 3일 동안 탈기하여 잔류 수분을 제거하였다. 마이크로메리틱스에 의해 공급된 소프트웨어(ASAP 2010 V5.03 C)를 사용하여 BJH 방법(1 내지 300 nm)을 사용하여 기공 크기 분포를 결정하였다. BJH 방법은 알려진 방법이고, 문헌[E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373]에 기재되어 있다.

[0066] 입자 크기 측정:

[0067] 분산제로서 탈이온수를 사용하여 2분의 초음파 처리 후에 말버른 인스트루먼트(Malvern Instruments)로부터의 하이드로2000S(Hydro2000S) 부속품을 구비한 마스터사이저(Mastersizer) 2000(Ver. 5.60) 상에서 입자 크기 측정($d(0.1)$, $d(0.5)$ 및 $d(0.9)$)을 실시하였다.

[0068] [표 1]

실시에 1 내지 실시예 5에 대한 선택된 특성화 데이터.

실시에	입자 크기 d(0.1,0.5,0.9) (μm)	XRD에 의한 상	BET 표면적 (m ² /g)	BJH 평균 기공 부피 (cm ³ /g)	BJH 평균 기공 크기 (nm)
1	7.4, 27.0, 58.1	2-회절선 페리하이드라이트	302.5	0.13	2.1
2	12.0, 29.2, 56.3	2-회절선 페리하이드라이트	289.0	0.17	2.2
3	11.8, 28.4, 53.5	2-회절선 페리하이드라이트	305.2	0.14	2.1
4	10.9, 31.2, 64.0	2-회절선 페리하이드라이트	329.9	0.14	1.9
5	11.0, 34.2, 75.5	2-회절선 페리하이드라이트	276.8	0.085	1.7

[0069]

[0070] [표 2]

실시에 6에 대한 선택된 특성화 데이터.

실시에	입자 크기 d(0.1,0.5,0.9) (μm)	XRD에 의한 상	BET 표면적 (m ² /g)	BJH 평균 기공 부피 (cm ³ /g)	BJH 평균 기공 크기 (nm)
6	8.7, 127.7, 615.9	2-회절선 페리하이드라이트	366.7	0.25	2.7

[0071]

[0072] 실시예 1 내지 실시예 5의 샘플을 전술된 시험 방법을 사용하여 가스 증기에 대해 시험하였다. 시험 결과는 하기 표 3에 제시되어 있으며, 여기에는 이와 함께, 구리 화합물, 물리브텐 화합물 및 황산의 염에 의한 활성탄의 함침에 의해 제조된 웨틀라라이트 멀티가스 흡착제(whetlerite multigas adsorbant)인 구매가능한 칼곤 (Calgon) URC로부터의 시험 결과가 제시되어 있다.

[0073] [표 3]

파과 시험 결과

	파과 시험 (분) ⁵			
실시에 ^{1,2,3}	SO ₂ (±10%)	NH ₃ (±10%)	HCN (±6%)	NCCN (±6%)
칼곤 URC ⁴	44	52	111	105
1	97	110	6	21 (0.6 ppm)
2	156	69	35	53 (0.4 ppm)
3	165	113	106	100
4	165	173	165	153
5	67	275	15	12

¹ 모든 필터 매체 과립은 20×40 메시 크기에서 시험됨.

² 샘플 부피: 1 cc (SO₂, NH₃); 1.7 cc (HCN/NCCN)

³ 파과 시간에 대한 3 개의 시험의 평균

⁴ 칼곤 URC(입수된 그대로임), 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 칼곤 카본 컴퍼니(Calgon Carbon Company)로부터 구매가능함.

⁵ NCCN 이 HCN 시험 동안 파과 농도에 도달한 것으로 관찰되지 않은 샘플의 경우에는, 괄호 안에 이 시험의 종료 시점에서의 검출된 NCCN 농도와 함께 NCCN 파과 시간이 열거되어 있다.

[0074]

[0075] [표 4]

파과 시험 결과

	파과 시험 (분) ⁵			
실시에 ^{1,2,3}	SO ₂ (±10%)	NH ₃ (±10%)	HCN (±6%)	NCCN (±6%)
칼곤 URC ⁴	44	52	111	105
6	220	80	123	133

¹ 모든 필터 매체 과립은 20×40 메시 크기에서 시험됨.

² 샘플 부피: 1 cc (SO₂, NH₃); 1.7 cc (HCN/NCCN)

³ 파과 시간에 대한 3 개의 시험의 평균

⁴ 칼곤 URC(입수된 그대로임), 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 칼곤 카본 컴퍼니로부터 구매가능함.

⁵ NCCN 이 HCN 시험 동안 파과 농도에 도달한 것으로 관찰되지 않은 샘플의 경우에는, 괄호 안에 이 시험의 종료 시점에서의 검출된 NCCN 농도와 함께 NCCN 파과 시간이 열거되어 있다.

[0076]

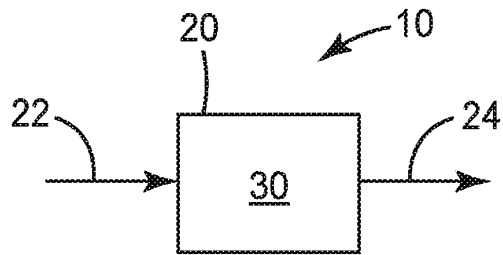
[0077] 이렇게 해서, 호흡기 보호용 필터 매체의 실시 형태가 개시되어 있다.

[0078] 본 명세서에 인용된 모든 참고 문헌 및 간행물은, 그것들이 본 발명과 직접적으로 모순될 수 있는 경우를 제외

하고는, 명백히 본 발명에 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 특정 실시 형태가 본 명세서에 예시 및 기술되어 있지만, 당업자는 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않고서 다양한 대안 및/또는 등가의 구현 형태가 도시 및 기술된 특정 실시 형태를 대신할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 본 출원은 본 명세서에 논의된 특정 실시 형태의 임의의 개조 또는 변형을 포함하도록 의도된다. 따라서, 본 발명은 오직 청구범위 및 이의 등가물에 의해서만 제한되는 것으로 의도된다. 개시된 실시 형태는 제한이 아닌 예시의 목적을 위해 제공된다.

도면

도면1



도면2

