



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월17일  
(11) 등록번호 10-1768935  
(24) 등록일자 2017년08월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 11/06 (2006.01) C01B 11/04 (2006.01)  
C02F 1/42 (2006.01) C02F 1/76 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7030896  
(22) 출원일자(국제) 2011년04월19일  
심사청구일자 2016년03월14일  
(85) 번역문제출일자 2012년11월26일  
(65) 공개번호 10-2013-0082078  
(43) 공개일자 2013년07월18일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/059641  
(87) 국제공개번호 WO 2011/136091  
국제공개일자 2011년11월03일  
(30) 우선권주장  
PCT/JP2010/057333 2010년04월26일 세계지적재  
산권기구(WIPO)(WO)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2009274950 A\*  
WO2009087188 A2\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
주식회사 케이앤씨디스플레이  
서울 마포구 동교로 30-6, 2층 (합정동, 그래피아  
빌딩)  
에바테크 가부시키 가이사  
일본 도쿄 후주시 닛신초 2초우메 13-14  
(183-0036)
- (72) 발명자  
마키노 카즈노리  
니혼코쿠 도쿄토 후주시 닛신초2초우메 13-14  
테라다 미노루  
니혼코쿠 도쿄토 타마시 오치아이5초우메 8-19
- (74) 대리인  
김희소, 황교완

전체 청구항 수 : 총 2 항

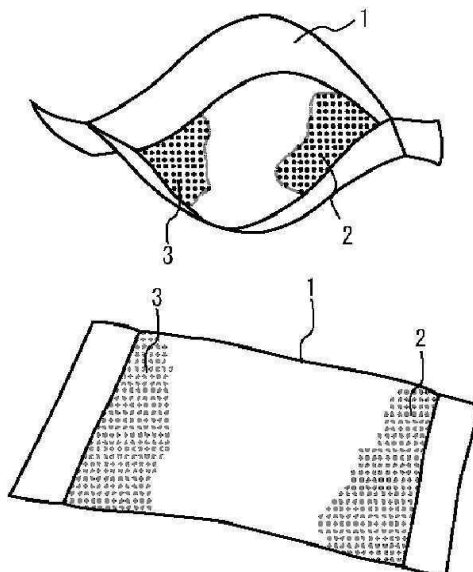
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 pH3.5 ~ pH7.5의 차아염소산과 그 제조장치 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산을 사용하지 않고, 또한 실질적으로 염소가스를 발생하지 않고 차아염소산 수용액을 제조하기 위한 장치 및 방법과 그 방법에 의해 제조된 약산성 차아염소산을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 약산성 차아염소산의 제조방법으로서, 차아염소산염 용액을 약산성 이온교환체로 처리하는 공정을 포함하는 제조방법을 제공한다. 또한, 약산성 이온교환체를 구비하는 약산성 차아염소산의 제조장치를 제공한다. 또한, 차아염소산칼슘과 염소가스가 발생하는 pH 이상에서 완충작용을 갖는 약산성 이온교환체를 포함하는 약산성 차아염소산의 제조를 위한 용기를 제공한다. 또한, 상기 방법에 의해 얻어진 약산성 차아염소산을 제공한다.

대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

pH3.5 ~ pH7.5의 차아염소산용액의 제조방법으로서,

차아염소산염 용액을, 약산성 이온 교환체가 충전된 용기를 통과시키는 공정으로, 상기 차아염소산염 용액은, 상기 용기를 통과할 때 염소가스가 발생하는 pH이하로 저하되지 않고 통과하는 공정을 포함하고, 상기 차아염소산염용액은 10,000 ppm 이상의 농도일 수 있는 제조방법.

#### 청구항 2

pH3.5 ~ pH7.5의 차아염소산용액의 제조장치로서,

차아염소산염용액을 통과시키기 위한 약산성 이온교환체가 충전된 용기를 구비하고,

상기 차아염소산염용액은, 상기 용기를 통과할 때 염소가스가 발생하는 pH이하로 저하되지 않고 통과하며, 상기 차아염소산염용액은 10,000 ppm 이상의 농도일 수 있는 제조장치.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

본 발명은 차아염소산 수용액의 제조장치 및 제조방법과 그 제조방법에 의해 제조된 pH3.5 ~ pH7.5의 차아염소산에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 산을 사용하지 않으며, 또한 실질적으로 염소가스를 발생하지 않는 차아염소산 수용액을 제조하기 위한 장치 및 방법과 그 방법에 의해 제조된 pH3.5 ~ pH7.5의 차아염소산에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0001]

- [0002] 이전부터 차아염소산은 살균작용을 갖는 것으로 알려져 있다. 이 때문에, 차아염소용액은 여러가지 다양한 분야에서 이용되고 있고, 수도물의 살균 및 식품의 살균 등에도 이용되어 왔다.
- [0003] 이 차아염소산의 살균효과는 차아염소산나트륨 등의 차아염소산염, 물 및 산의 반응에 의해 차아염소산 이온과 수소이온이 결합해서 생성되는 분자형상의 차아염소산에 의해 발휘된다.
- [0004] 차아염소산을 살균 목적으로 사용할 경우, 일반적으로 비해리의 분자형상의 차아염소산의 상태가 가장 살균효과가 높은 것이 알려져 있고 또한, 차아염소산나트륨 등에서 제조되는 차아염소산염 용액은 그 용액의 pH에 의해 살균효과가 현저하게 변동하는 것이 알려져 있다. 일반적으로 알칼리성의 pH에서는 차아염소산이 차아염소산 이온으로서 존재하지만, 살균효과는 낮다. 한편, 산성의 pH에서도 살균효과는 낮고, 또한 염소가스를 발생한다. 통상, 차아염소산에 있어서 그 pH가 약 3.5~6.5일 때에 분자형상의 차아염소산의 존재율이 높다고 생각되고 있다.
- [0005] 한편, 차아염소산나트륨 수용액은 알칼리성의 용액으로서 제조된다. 또한, 차아염소산나트륨 수용액을 일반적으로 살균수로서 사용되는 농도인 50~100ppm까지 희석해도 pH는 8.5~9.5 정도까지밖에 내려가지 않는다. 이 때문에, 차아염소산을 살균목적으로 사용할 경우, 살균효과가 높은 pH까지 pH를 낮출 필요가 있다.
- [0006] 차아염소산나트륨 수용액의 pH를 낮추는 방법으로서, 전해법 및 2액법 등이 알려져 있다. 그러나, 전해법은 전해조를 구비한 장치를 필요로 하고, 유지보수비용이 고가이다. 또한, 전극을 필요로 하여 비용도 많이 든다. 또한, 전해법에서는 저농도의 약산성 차아염소산 밖에 제조할 수 없다. 한편, 2액법은 차아염소산나트륨 수용액을 염산과 혼합함으로써 pH를 산성측으로 조제하는 방법이다. 이 방법은, 염산 등의 산에 의해 pH를 조정하고 있기 때문에 차아염소산나트륨과 산을 혼합하는 공정을 포함하고, 안전성의 문제가 생긴다. 특히, 차아염소산나트륨과 염산을 혼합하면 염소가스를 발생하여 매우 위험하다. 약산성 차아염소산의 제조에 있어서, 고농도의 차아염소산나트륨과 산을 원료로서 사용하는 한, 위험하다는 것에 변함은 없다. 이 때문에, pH를 낮추면 살균력이 오른다고 알고 있어도 pH의 조절이 어렵고, pH값을 지나치게 낮추면 염소가스가 발생하기 때문에 쉽게 응용할 수 없다는 문제점이 있다. 따라서, 근본적으로 염소가스 발생의 위험을 수반하지 않는 제조방법이 요구되고 있다.
- [0007] 차아염소산나트륨 수용액의 pH를 낮추기 위해 염산을 사용하지 않는 방법으로서, 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는 이온교환수지를 사용한 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 1에는 염산 대신에 미네랄 등의 양이온을 포함하는 물을 수소치환형 이온교환수지로 이온 교환함으로써 pH를 저하시킨 용액을 사용하여 차아염소산나트륨 수용액의 pH값을 낮추는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법에서는 얻어진 산성용액을 차아염소산나트륨과 혼합한 후에 pH가 염소가스를 발생하는 값까지 저하하고 있어 염소가스의 발생을 피할 수 없다. 특히, 전량을 이온 교환한 경우는 pH가 2.7까지 저하되는 것이 기재되어 있다. 이 때문에, 이온 교환에 의해 산성용액을 얻은 후에 차아염소산나트륨과 혼합하는 공정을 필요로 하기 때문에 시간이 많이 걸린다.
- [0008] 또한, 특허문헌 2에는 염류를 일체 함유하지 않는 차아염소산을 제조하는 것을 목적으로 하여 차아염소산을 제조하기 위한 방법이 개시되어 있다. 이 방법에서는, 우선 차아염소산나트륨 용액을 수소치환형 이온교환수지로 처리해서 금속이온을 수소이온으로 치환한다. 이어서, 얻어진 용액을 음이온 교환수지로 처리하여 염소이온을 수산이온으로 치환하는 공정을 갖는다. 따라서, 2종류의 이온교환수지로 처리하는 것이 필요하며, 이 방법도 시간이 많이 걸리고, 차아염소산의 pH의 조절이 어렵다. 또한, 차아염소산나트륨 용액을 수소치환형 이온교환수지로 처리하면, 액성이 강산성이 되어 살균효과가 저하되는 것이 개시되어 있다. 또한, 염소가스의 발생을 피할 수 없다.
- [0009] 상기한 바와 같이 산을 사용하지 않고, 또한 실질적으로 유독한 염소가스를 발생하지 않고 약산성 차아염소산을 제조하는 장치 및 방법이 연구되고 있다. 차아염소산은 특히 pH를 3.5~7 정도로 한 경우, 염소가스를 발생하지 않고, 안전하고 강력한 살균효과를 갖는다. 따라서, 이러한 pH의 약산성 차아염소산을 용이하고 안전하게 제조하는 장치 및 방법이 요구되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본국 특개평 6-206076호 공보  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본국 특개 2009-274950호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명은 산을 사용하지 않고, 또한 실질적으로 염소가스를 발생하지 않는 차아염소산 수용액을 제조하기 위한 장치 및 방법과 그 방법에 의해 제조된 약산성 차아염소산을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은, 염소가스가 발생하는 pH 이상에서 완충작용을 갖는 약산성 이온교환체를 사용함으로써 염산 등의 산을 사용하지 않고, 또한 염소가스를 발생하는 값까지 pH를 저하시키지 않는 차아염소산 수용액을 제조하는 방법과 그 방법에 의해 조제된 약산성 차아염소산을 제공한다.

[0013] 즉, 본 발명은 약산성 차아염소산의 제조방법으로서, 차아염소산염 용액을 염소가스가 발생하는 pH 이상에서 완충작용을 갖는 약산성 이온교환체로 처리하는 공정을 포함하는 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 차아염소산염이 차아염소산나트륨, 차아염소산칼륨 또는 차아염소산칼슘인 것을 특징으로 하는 상기 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 약산성 이온교환체로 처리한 후의 약산성 차아염소산의 pH가 pH3.5~pH7.5인 것을 특징으로 하는 상기 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 차아염소산염 용액이 500ppm 이상인 것을 특징으로 하는 상기 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 염소가스가 발생하는 pH 이상에서 완충작용을 갖는 약산성 이온교환체를 구비하는 약산성 차아염소산의 제조장치를 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 약산성 차아염소산의 제조장치로서, 차아염소산염 용액의 희석장치와, 약산성 이온교환체가 충전된 용기를 추가로 구비한 상기 약산성 차아염소산의 제조장치를 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 염소가스가 발생하는 pH 이상에서 완충작용을 갖는 약산성 이온교환체와 약산성 차아염소산을 분무하기 위한 분무수단을 구비한 살균장치를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 차아염소산칼슘과 염소가스가 발생하는 pH 이상에서 완충작용을 갖는 약산성 이온교환체를 포함하는 약산성 차아염소산의 제조를 위한 용기를 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 약산성 차아염소산을 제공한다.

### 발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, 산을 사용하지 않고, 또한 염소가스를 발생하는 pH 이하로 pH를 저하시키지 않고 약산성 차아염소산 수용액을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면 고농도의 차아염소산 수용액을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면 종래의 제조방법과 같이 염소가스를 발생하는 pH 이하로 pH를 저하시키지 않고 약산성 차아염소산을 제조할 수 있기 때문에 종래의 약산성 차아염소산보다 표백효과가 적은 약산성 차아염소산을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면 종래의 제조장치와 같이 차아염소산염 용액에 유래하는 미네랄성분에 의한 백화현상을 방지할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환체를 포함하는 용기의 일례를 나타내는 도면.

도 2는 본 발명의 장치의 일례를 나타내는 개략도.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 장치의 일례를 나타내는 개략도.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명자들은 알칼리성을 갖는 차아염소산나트륨 용액을 약산성 이온교환체로 처리함으로써 염소가스를 실질적으로 발생시키지 않고 pH3.5~7.5 정도의 약산성 차아염소산 수용액을 얻을 수 있는 것을 발견하였다.

[0025] 본 명세서에 있어서, 염소가스가 발생하는 pH 이상이란 차아염소산염 용액의 pH를 저하시켰을 때에 염소가스를

실질적으로 발생하지 않는 pH의 범위를 말한다. 또한, 본 명세서에 있어서 약산성에는 알칼리성의 차아염소산염 용액의 pH를 저하시켰을 때에 염소가스를 실질적으로 발생하지 않는 pH의 범위를 포함한다. 예를 들면, 약산성이란 약산성~중성의 범위, pH가 약 3.5~7.5의 값의 범위, 특히 4.0~7.0의 값의 범위인 것을 말한다. 염소가스를 실질적으로 발생하지 않는다는 것은 생체에 있어서 위험한 수준으로 염소가스를 실질적으로 발생하지 않는 것, 차아염소산염 용액의 pH를 저하시켰을 때에 용액에서 염소의 기포가 발생하고 있는 것을 실질적으로 확인할 수 없는 것 또는 차아염소산염 용액의 pH를 저하시켰을 때에 염소에 의한 표백작용이 실질적으로 없는 것을 말한다. 해당 기술분야에 있어서, 일반적으로 pH4.0이어도 염소가스를 실질적으로 발생하지 않고, pH3.5 정도까지는 염소가스를 발생하지 않는다고 생각되고 있다. 따라서, 염소가스가 발생하는 pH에는 이러한 pH 이하의 pH의 범위를 포함한다.

[0026] 이하, 본 발명의 약산성 차아염소산의 제조방법에 대하여 상세하게 설명한다. 본 발명의 약산성 차아염소산의 제조방법은 차아염소산염 용액을 약산성 이온교환체로 처리하는 공정을 포함한다. 본 명세서에 있어서, 차아염소산염 용액이란, 당업자에게 일반적으로 인식되는 바와 같이, 차아염소산나트륨( $\text{NaClO}$ ), 차아염소산칼륨( $\text{KClO}$ ) 및 차아염소산칼슘( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ) 등의 임의의 차아염소산의 염을 포함하는 용액을 말한다. 차아염소산염은 시판되는 재료 및 당업자에게 주지의 방법에 의해 제조된 재료를 사용할 수 있다. 또한, 용액은 물 등의 임의의 용액 중의 것일 수 있다. 또한, 완충액 중의 용액일 수도 있다. 또한, 차아염소산염 용액에는 임의의 첨가물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 차아염소산염 용액에는 염화수소나트륨 및 젖산칼슘 등의 임의의 약산염을 포함할 수 있다. 이러한 첨가물을 포함함으로써 차아염소산염 용액을 보다 살균 활성이 높은 pH로 조정할 수 있다.

[0027] 본 발명의 방법에 있어서, 차아염소산염 용액은 임의의 농도의 용액을 사용할 수 있다. 예를 들면, 시판되고 있는 12% 차아염소산나트륨 용액을 희석하여 10~120000ppm 이상의 농도, 예를 들면 100, 200, 500, 1000, 10000 및 120000ppm에서 사용할 수 있다. 본 발명의 방법에 의하면, 10000ppm이라는 종래의 방법으로는 제조할 수 없는 농도의 약산성 차아염소산을 제조할 수 있다. 또한, 살균 목적으로 실제로 사용되는 농도인 50~1000ppm의 농도의 약산성 차아염소산을 직접 제조할 수도 있다.

[0028] 또한, 차아염소산염 용액은 본 발명의 제조방법을 실시할 때에 조절할 수도 있다. 차아염소산나트륨과 같이 용액으로서 제조되는 염뿐만 아니라, 고체의 염을 사용할 수도 있다. 예를 들면, 차아염소산칼슘 등의 고체를 물에 첨가함으로써 차아염소산염 용액을 조절할 수 있다.

[0029] 본 발명의 방법에서는 염소가스가 발생하는 pH 이상에서 완충작용을 갖는 약산성 이온교환체를 사용한다. 약산성 이온교환체는 예를 들면 카복시기( $-\text{COOH}$ )를 교환기로서 갖는 이온교환체일 수 있다. 또한, 약산성 이온교환체는  $\text{NaOH}$  등의 염기 및  $\text{NaHCO}_3$ 와 같은 약산의 염을 교환할 수 있다. 본 발명의 방법에 있어서, 약산성 이온교환체는 당업자에게 공지의 임의의 약산성 이온교환체를 사용할 수 있다. 약산성 이온교환체는 메타크릴산계 약산성 양이온 교환수지 및 아크릴산계 약산성 양이온 교환수지 등의 약산성 이온교환수지일 수 있다. 예를 들면, 엠버라이트 IRC-76(일본국 오르가노 주식회사) 등의 당업자에게 공지의 약산성 이온교환수지일 수 있다. 또한, 약산성 이온교환수지 외에도 세라믹 및 천연의 광석 등, 이온교환작용 및 pH 완충작용을 갖는 임의의 재료를 약산성 이온교환체에 사용할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 사용되는 약산성 이온교환체는, 예를 들면 약산성~중성의 범위, pH가 약 3.5~7.5의 값의 범위, 특히 4.0~7.0의 값의 범위에서 완충작용을 갖는다. 따라서, 본 발명의 방법에 의하면, 약산성 이온교환체로 처리한 후의 용액의 pH는 pH3.5~7.5, 예를 들면 pH4.0~6.5의 범위이다. 이 때문에 염소가스를 발생할 우려가 없고, 살균효과도 높다. 또한, 이러한 완충작용을 갖는 이온교환체는 과잉의 수소이온을 흡착할 때에, 흡착한 나트륨 이온이나 칼슘 이온을 방출하면서 흡착하기 때문에 부분적으로도 pH가 염소가스를 발생하는 pH 이하로 떨어지지 않는다. 그리고, 차아염소산염 용액과 완충작용을 갖는 이온교환체의 반응에 있어서, pH를 낮추는 효과는 이 이온교환체가 담당하고 있다. 따라서, 본 발명에 사용되는 약산성 이온교환체는 차아염소산염 용액의 pH를 낮출 때에 염소가스를 발생하는 pH이하로 되는 경우는 일시적으로도 부분적으로도 없다. 종래의 차아염소산의 제조방법과 같이, 염산 등의 산을 사용해서 차아염소산염 용액의 pH를 낮출 경우, 염소가스를 발생하는 pH의 산과 차아염소산염 용액을 혼합하기 때문에 혼합 과정에서 일시적 또는 국소적으로 용액의 pH가 염소가스를 발생하는 pH로까지 저하되어 염소가스를 발생하는 것으로 생각된다. 그러나, 본 발명과 같이 약산성 이온교환체를 사용함으로써 염소가스를 발생하는 경우는 없다. 또한, 본 발명에 사용되는 약산성 이온교환체는 중성염에는 영향을 미치지 않을 것이다.

[0031] 또한, 본 발명의 방법에 있어서, 약산성 이온교환체는 임의의 양으로 사용할 수 있다. 당업자라면 제조하는 약산성 차아염소산의 농도 및 양 등에 따라 약산성 이온교환체의 양을 조절할 수 있을 것이다. 본 발명의 방법은

가령 과잉량의 약산성 이온교환체를 사용하여 차아염소산염 용액을 처리해도 생성되는 약산성 차아염소산의 pH가 지나치게 낮아지는 경우는 없기 때문에 매우 안전하다.

[0032] 상기한 바와 같이, 본 발명의 방법에서는 과잉량의 약산성 이온교환체를 사용해도 pH를 일정하게 유지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해 차아염소산염 용액의 pH를 저하시킨 후에 약산성 이온교환체를 제거하지 않고 약산성 차아염소산 용액 중에 남긴 채로 함으로써 장기간에 걸쳐 pH를 안정적으로 유지할 수 있다.

[0033] 또한, 약산성 이온교환체는 용액 중의 칼슘 및 마그네슘 등의 미네랄 성분을 흡착하는 성질도 갖는다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해 차아염소산염 용액의 pH를 저하시킨 후에 약산성 이온교환체를 제거하지 않고 약산성 차아염소산 용액 중에 남긴 채로 함으로써 장치 내에 발생하는 미네랄 성분에서 유래하는 백화를 방지할 수 있다.

[0034] 백화를 방지하기 위해서, 예를 들면 본 발명의 방법에 의해 pH를 저하시킨 차아염소산염 용액을 가슴기 등의 분무장치를 사용해서 분무할 때에, 장치 내에 약산성 이온교환체를 구비할 수 있다. 약산성 이온교환체를 구비하는 분무장치는 상기한 바와 같이 수중에 포함되는 칼슘 및 마그네슘 등에 유래하는 장치 내의 백화 및 무화(霧化)된 수증기에 의한 백화를 방지할 수 있다. 또한, 사용시에 약산성 차아염소산 용액을 물 등으로 적절한 농도로 희석할 경우, 희석하는 물의 pH에 따라 희석 후의 차아염소산염 용액의 pH가 변화될지도 모른다. 그러나, 약산성 이온교환체를 구비한 분무장치에 의하면, 약산성 이온교환체의 pH 완충작용에 의해 희석 후의 차아염소산염 용액의 pH를 적절한 pH로 유지할 수 있다. 따라서, 이러한 약산성 이온교환체를 구비한 분무장치를 사용함으로써 희석 후의 차아염소산염 용액의 pH를 살균효과가 높은 pH로 유지할 수 있다.

[0035] 한편, 약산성 양이온 교환수지의 각종 이온에 대한 흡착의 세기는 일반적으로 가수(價數)가 높은 이온일수록 선택성이 커지지만, 특히 H이온에 대한 선택성이 매우 큰 것이 특징이다. 이 때문에, H이온이 다른 양이온으로 교환된 후, 염산 또는 황산 수용액 등의 약제를 사용해서 용이하게 R-COOH의 형태로 되돌릴 수 있다. 이 때문에, 반복하여 사용할 때의 재생이 용이하며, 이론화학 당량보다 약간 많은 정도의 약제량으로 재생이 가능하게 된다.

[0036] 또한, 차아염소산나트륨에 의한 표백은 용존 염소에 의한 염소화 반응에 의한다고 생각된다. 또한, 표백력은 용존 염소>차아염소산나트륨>차아염소산의 순서라고 생각된다. 본 발명의 방법에 의하면, 용존 염소를 실질적으로 생성하지 않고 약산성 차아염소산을 제조할 수 있기 때문에 표백효과가 적은 약산성 차아염소산을 얻을 수 있다. 또한, 상기한 바와 같이 용존 염소가 실질적으로 생성하지 않기 때문에 염소화 반응이 생기지 않는다. 용존 염소가 많을 경우는 악취도 매우 강한 것이 되지만, 본 발명의 방법에 의하면, 용존 염소를 실질적으로 생성하지 않고 약산성 차아염소산을 제조할 수 있기 때문에 염소에 의한 악취도 적다.

[0037] 대조적으로, 강산성 양이온수지를 사용해서 차아염소산나트륨 용액을 처리한 경우, 처리 후의 용액의 pH가 3 이하로 된다. 이 때문에, 살균효과도 저하하고, 또한 염소가스도 발생된다.

[0038] 차아염소산염 용액의 약산성 이온교환체에 의한 처리는 임의의 방법으로 행할 수 있다. 예를 들면, 약산성 이온교환체가 충전된 컬럼에 차아염소산염 용액을 통과시킴으로써 처리할 수 있다. 또한, 차아염소산염 용액을 포함하는 용기 내에 약산성 이온교환체를 투입함으로써 배치법으로 처리할 수도 있다. 또한, 티백과 같이 임의의 자루 내에 약산성 이온교환체를 충전하고, 차아염소산염 용액에 침지할 수도 있다. 본 발명의 방법에 의하면, 차아염소산염 용액을 약산성 이온교환체로 처리하는 것만으로 용이하게 살균효과가 높은 약산성 차아염소산을 얻을 수 있다.

[0039] 또한, 차아염소산칼슘 등의 고체의 차아염소산 및 약산성 이온교환체의 양방을 포함하는 자루를 사용할 수 있다. 예를 들면, 부직포로 된 자루 안에 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환체의 양방을 넣은 것을 약산성 차아염소산을 얻기 위해 사용할 수 있다. 도 1에는, 미리 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환체를 포함하는 용기의 일례를 나타내고 있다. 도 1의 상단은 부직포 안에 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환체를 넣었을 때의 모식도를 나타내고 있다. 또한, 도 1의 하단은 상단에 나타낸 도면의 개구부를 닫았을 때의 모식도이다. 부직포의 내부에 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환체가 봉입된다. 용기에는 임의의 재료를 사용할 수 있다. 부직포 등의 물을 투과하는 용기 내에 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환체를 포함시킴으로써 물에 침지하는 것만으로 약산성 차아염소산을 얻을 수 있다. 용기는 물을 투과하는 소재가 아니어도 된다. 물이 용기 내에 들어올 수 있는 형상이면, 물에 침지하는 것만으로 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환체와 접촉하여 약산성 차아염소산을 얻을 수 있다. 또한, 사용시에 용기로부터 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환체를 꺼내고, 물속에 투입할 수도 있다. 이러한 차아염소산칼슘 등의 고체의 차아염소산 및 약산성 이온교환체의 양방을 포함하는 자루는 고체의 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환체를 포함하고 있을 뿐이므로, 사용 전에 용액이 아니고 고체로서 제조 및 보존할

수 있다. 고체의 차아염소산칼슘은 임의의 형상의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 과립 및 분말을 사용할 수 있다.

[0040] 이어서, 본 발명의 약산성 차아염소산의 제조장치에 대하여 상세하게 설명한다. 본 발명의 제조장치는 약산성 이온교환체를 구비한다. 본 발명의 제조장치는 예를 들면 도 2에 나타난 바와 같은 장치일 수 있다. 도 2의 약산성 차아염소산의 제조장치(4)는 차아염소산염 용액을 저장 및 회석하기 위한 회석장치(5)를 구비한다. 회석장치(5)는 이온교환수지가 충전된 컬럼 등의 이온교환체 충전용기(6)에 유로(7)에 의해 접속된다. 예를 들면, 회석장치(5)는 회석장치의 차아염소산염 용액을 약산성 이온교환체가 충전된 이온교환체 충전용기(6)에 도입하기 위한 펌프를 구비하고, 펌프를 통해 이온교환체 충전용기(6)에 접속된다. 펌프에 의해 회석장치로부터 이온교환 컬럼에 차아염소산염 용액이 도입되고, 약산성 이온교환체로 처리되어 약산성 차아염소산을 얻을 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 제조장치는 예를 들면 도 3에 나타난 바와 같은 약산성 차아염소산의 제조장치(4)일 수 있다. 도 3에 나타난 장치에서는, 차아염소산염 용액의 회석장치(5)로부터 약산성 이온교환체 충전용기(6)에 접속된 유로(7)와, 약산성 이온교환체 충전용기(6)에 접속되지 않은 유로(8)를 갖는다. 또한, 각각의 유로의 유량을 조절할 수 있도록 구성할 수 있다. 예를 들면, 유로(7) 및 유로(8)에 스로틀밸브(throttle valve) 또는 개폐밸브 등을 설치함으로써 각각의 유로를 통과하는 용액의 혼합비를 조절할 수 있다. 이러한 장치의 구성으로 함으로써 이온 교환 후의 약산성 차아염소산 용액과, 이온 교환 전의 차아염소산염 용액을 임의의 양으로 혼합할 수 있다. 예를 들면, 중성의 pH7의 용액을 제조할 경우, 이온 교환 후의 약산성 차아염소산 용액이 pH5일 때에 이온 교환 전의 차아염소산나트륨 용액 (예를 들면, pH12)을 적절한 양으로 혼합함으로써 pH6의 용액을 얻을 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명의 제조장치는 도 3에 도시한 바와 같이 약산성 이온교환체 컬럼을 통과한 약산성 차아염소산을 분무하기 위한 분무수단(9)을 추가로 구비할 수 있다. 이와 같이, 분무수단을 구비함으로써 살균효과를 갖는 약산성 차아염소산을 공기 중에 확산시킬 수 있다. 이러한 분무수단을 구비한 장치는, 예를 들면 공기청정기 및 공기조절설비 등의 기기에 내장할 수 있고, 살균장치로서 사용할 수 있다. 분무장치는 당업자에게 공지의 임의의 장치를 사용할 수 있다. 예를 들면, 초음파를 이용한 분무장치를 사용할 수 있다.

[0043] 또한, 상기한 바와 같이 약산성 이온교환체는 용액 중의 칼슘 및 마그네슘 등의 미네랄 성분을 흡착하는 성질을 갖는다. 따라서, 본 발명의 장치에 있어서, 약산성 차아염소산 용액과 약산성 이온교환체를 접촉시킨 상태로 함으로써 장치 내에 발생하는 미네랄 성분에 유래하는 백화를 방지할 수 있다. 예를 들면, 도 3에 나타난 바와 같은 장치의 분무수단(9)에서는 약산성 차아염소산 용액이 분무수단(9) 내부에서 무화(霧化) 및 순환되게 된다. 이 때, 분무수단(9) 내부에 약산성 이온교환체를 구비함으로써 약산성 차아염소산의 용액 중의 미네랄 성분을 흡착시킬 수 있다. 이 때문에, 장치 내부의 미네랄 성분에 의한 백화를 방지하고, 장치의 고장 등을 방지할 수 있다. 또한, 약산성 차아염소산 용액의 pH를 안정시킬 수도 있다.

[0044] 상기한 바와 같이, 본 발명의 약산성 차아염소산의 제조방법 및 제조장치에 의하면, 용액의 pH를 염소가스를 발생하는 범위로 저하시키지 않고, 용이하게 약산성 차아염소산을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 약산성 차아염소산의 제조방법 및 제조장치에 의하면, 하기의 실시예에 나타난 바와 같이, 500ppm 이상의 농도의 약산성 차아염소산을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 약산성 차아염소산의 제조방법 및 제조장치에 의해 얻어진 약산성 차아염소산은 하기의 실시예에 나타난 바와 같이, 종래의 약산성 차아염소산과 비교하여 표백 활성이 낮다.

[0045] (실시예)

[0046] 1. 재료 및 방법

[0047] 특별히 명기하지 않는 한, 실험에는 이하의 재료를 사용했다. 약산성 이온교환수지는 엠버라이트 IRC-76(일본국 오르가노 주식회사)를 사용했다. 500ml의 양의 약산성 이온교환수지를 11의 컬럼에 충전해서 사용했다. 차아염소산나트륨 용액은 시판의 12% 차아염소산나트륨 용액(트루크론슈퍼, 일본국 쓰루미소다 주식회사)를 회석하거나, 또는 회석하지 않고 사용했다. 차아염소산칼슘은 시판되는 과립제(일본국 토소 주식회사)를 사용했다. 중탄산나트륨은 시판되는 중탄산나트륨(일본국 다카스기 제약 주식회사)을 사용했다. 젖산칼슘은 시판되는 젖산칼슘(일본국 주식회사 나이토쇼텐)을 사용했다.

[0048] 차아염소산나트륨 용액의 약산성 이온교환수지에서의 처리는 펌프를 약산성 이온교환수지 컬럼에 접속한 장치를 사용했다. 저장부의 차아염소산나트륨 용액이 원하는 농도로 약산성 이온교환수지를 통과하도록 소정의 수량으로 펌프를 사용하여 차아염소산나트륨 용액을 약산성 이온교환수지 컬럼에 도입했다. 회석을 위해서는 수도물, pH7.5를 사용했다.

[0049] 용액 pH는 포터블 pH계 HM-30P(일본국 동아 DKK 주식회사) 또는 pH 시험지를 사용하여 측정했다. 차아염소산 농도는 아쿠아체크 HC(일본국 닛산화학공업 주식회사)를 사용하여 유리잔류염소 농도로서 측정했다.

[0050] 2. 약산성 차아염소산의 pH 측정

[0051] 상기 12% 차아염소산나트륨 용액을 물로 200ppm의 농도로 희석하고, 약산성 이온교환수지 컬럼을 통과한 후의 pH를 측정했다. 수지 통과 수량은 2.3리터/분이었다. 컬럼에 도입될 때의 차아염소산나트륨 용액의 농도는 약 150~200ppm의 농도이며, pH는 8.7이었다. 약산성 이온교환수지를 통과한 후의 약산성 차아염소산의 농도는 약 150~200ppm이며, pH는 6.1~7.4였다. 이하의 표 1에 일부의 결과를 나타내었다.

표 1

|       | pH      | 농도ppm |
|-------|---------|-------|
| 희석수   | 8.7     | 약150  |
| 수지생성수 | 6.1~6.3 | 약150  |

[0053] 상기 12% 차아염소산나트륨 용액을 물로 100ppm의 농도로 희석하고, 약산성 이온교환수지 컬럼이 통과한 후의 pH를 측정했다. 수지 통과 수량은 2.3리터/분이었다. 컬럼에 도입될 때의 차아염소산나트륨 용액의 농도는 약 100ppm의 농도이며, pH는 8.5~8.9였다. 약산성 이온교환수지를 통과한 후의 약산성 차아염소산의 농도는 약 100ppm이며, pH는 6.0~6.3이었다. 이하의 표 2에 일부의 결과를 나타내었다.

표 2

| 1회째   | pH      | 농도ppm | 2회째   | pH      | 농도ppm |
|-------|---------|-------|-------|---------|-------|
| 희석수   | 8.5     | 100   | 희석수   | 8.9     | 100   |
| 수지생성수 | 6.0~6.3 | 약100  | 수지생성수 | 6.0~6.3 | 100   |

[0055] 상기 12% 차아염소산나트륨 용액을 물로 500ppm의 농도로 희석하고, 약산성 이온교환수지 컬럼이 통과한 후의 pH를 측정했다. 수지 통과 수량은 2.3리터/분이었다. 이하의 표 3에 나타내는 바와 같이 컬럼에 도입될 때의 차아염소산나트륨 용액의 pH는 9.1~9.2였다. 약산성 이온교환수지를 통과한 후의 약산성 차아염소산의 pH는 6.1이었다.

표 3

|       | pH      | 농도ppm |
|-------|---------|-------|
| 희석수   | 9.1~9.2 | 약500  |
| 수지생성수 | 6.1     | 약500  |

[0057] 상기 12% 차아염소산나트륨 용액을 물로 10,000ppm의 농도로 희석하고, 약산성 이온교환수지 컬럼이 통과한 후의 pH를 측정했다. 수지 통과 수량은 2.3리터/분이었다. 이하의 표 4에 나타내는 바와 같이, 컬럼에 도입될 때의 차아염소산나트륨 용액의 pH는 11.4~11.9였다. 약산성 이온교환수지를 통과한 후의 약산성 차아염소산의 pH는 7.1이었다.

표 4

| 희석수 농도    | pH        | 수지 통과 후의 pH |
|-----------|-----------|-------------|
| 10,000ppm | 11.4~11.9 | 7.1         |

[0059] 상기 공정에서 10,000ppm의 농도의 차아염소산나트륨 용액으로부터 얻어진 약산성 차아염소산을 다시 수지를 통과시켰다. 이하의 표 5에 나타내는 바와 같이, 컬럼에 도입될 때의 차아염소산나트륨 용액의 pH는 7.2였다. 약산성 이온교환수지를 통과한 후의 약산성 차아염소산의 pH는 5.8~6.5였다.

표 5

[0060]

| pH값 | 수지 통과 후의 pH값 | 수지 통과 |
|-----|--------------|-------|
| 7.2 | 6.4~6.5      | 2회째   |
| 7.2 | 5.8~5.9      | 2회째   |

[0061]

본 발명의 방법 및 장치에 의하면, 10,000ppm이라는 매우 고농도에서도 항균효과를 갖는 pH5.8~6.5의 범위의 약산성 차아염소산을 제조할 수 있었다. 이러한 고농도의 약산성 차아염소산은 종래의 제법으로는 제조할 수 없다. 또한, 상기 실험 중 어느 것에서도 염소가스를 발생하는 낮은 pH가 되는 경우는 없었다.

[0062]

이어서, 약산성 이온교환수지로서 아크릴계 다이아 이온(등록상표) WK40L(일본국 미쓰비시화학 주식회사)을 사용하여 200ppm 농도의 차아염소산나트륨 용액으로부터 약산성 차아염소산을 얻었다. 이 약산성 이온교환수지는 pH5.0 부근에서 완충작용을 갖는다.

[0063]

상기 12% 차아염소산나트륨 용액을 물로 200ppm의 농도로 희석하고, 약산성 이온교환수지 컬럼이 통과한 후의 pH를 측정했다. 수지 통과 수량은 2.3리터/분이었다. 컬럼에 도입될 때의 차아염소산나트륨 용액의 농도는 200ppm의 농도이며, pH는 8.7이었다. 약산성 이온교환수지를 통과한 후의 약산성 차아염소산의 농도는 200ppm이며, pH는 4.9였다. 얻어진 pH4.9의 약산성 차아염소산을 수지 통과 전의 pH는 8.7의 차아염소산나트륨 용액과 혼합함으로써 pH6.0의 약산성 차아염소산을 얻을 수 있었다.

[0064]

3. 탄산수소나트륨을 포함하는 차아염소산나트륨 용액의 pH 측정

[0065]

상기 12% 차아염소산나트륨 용액 100ml에 작은 스푼 1스푼(약 5g)의 염화수소나트륨을 첨가해서 혼합했다. 이때, 용해되지 않은 염화수소나트륨이 남아 있기 때문에 포화용액인 것을 확인했다. 이 용액을 희석하여 200ppm 농도의 염화수소나트륨 포화 차아염소산나트륨 용액을 제작하고, 약산성 이온교환수지 컬럼이 통과한 후의 pH를 측정했다. 수지 통과 수량은 2.3리터/분이었다. 이하의 표 6에 나타내는 바와 같이, 컬럼에 도입될 때의 차아염소산나트륨 용액의 농도는 약 200ppm의 농도이며, pH는 8.8~8.9였다. 약산성 이온교환수지를 통과한 후의 약산성 차아염소산의 농도는 약 200ppm이며, pH는 5.8~6.1이었다.

표 6

[0066]

| 1회째   | pH      | 농도 ppm | 2회째   | pH      | 농도 ppm |
|-------|---------|--------|-------|---------|--------|
| 차아희석수 | 8.9     | 200<   | 차아희석수 | 8.8     | 200    |
| 수지생성수 | 5.8~6.0 | 200<   | 수지생성수 | 5.9~6.1 | 200    |

[0067]

4. 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환수지의 반응

[0068]

이하의 3가지 실험을 행하였다.

[0069]

(1) 과립제의 차아염소산칼슘 0.03g을 부직포 자루에 넣고 100ml의 정제수 안에 넣었다. 유리잔류염소 농도는 약 200ppm이며, PH는 8.6이었다.

[0070]

(2) 과립제의 차아염소산칼슘 0.03g과 약산성 이온교환수지 0.6g을 부직포 자루에 넣고 100ml의 정제수 안에 넣었다. 유리잔류염소 농도는 약 200ppm이며, PH는 7.3이었다.

[0071]

(3) 과립제의 차아염소산칼슘 0.03g, 약산성 이온교환수지 0.6g 및 젖산칼슘 0.6g을 부직포 자루에 넣고 100ml의 정제수 안에 넣었다. 유리잔류염소 농도는 약 200ppm이며, PH는 5.2였다.

[0072]

상기한 바와 같이, 차아염소산칼슘과 약산성 이온교환수지를 반응시킴으로써 용이하게 pH5.2~7.3의 약산성 차아염소산을 얻을 수 있었다. 또한, 약산성 이온교환수지를 사용함으로써 차아염소산칼슘의 용액 중의 pH를 조정하기 위해 화학반응 상의 조합비율을 고려할 필요가 없고, 약산성 차아염소산을 얻을 수 있다.

[0073]

5. 본 발명에 의한 약산성 차아염소산의 표백 활성

[0074]

본 발명의 방법에 의해 얻어진 약산성 차아염소산이 표백효과를 갖는지의 여부를 조사했다. 착색한 면사(綿絲)를 상기 12% 차아염소산나트륨 용액을 500ppm 및 1000ppm의 농도로 희석한 용액에 담근 경우는 표백되었다. 한편, 상기 실험으로 얻어진 500ppm 및 1000ppm 농도의 약산성 차아염소산에 착색한 면사를 담가서 1일간 두었다.

1일 후에도 천은 표백되지 않았다.

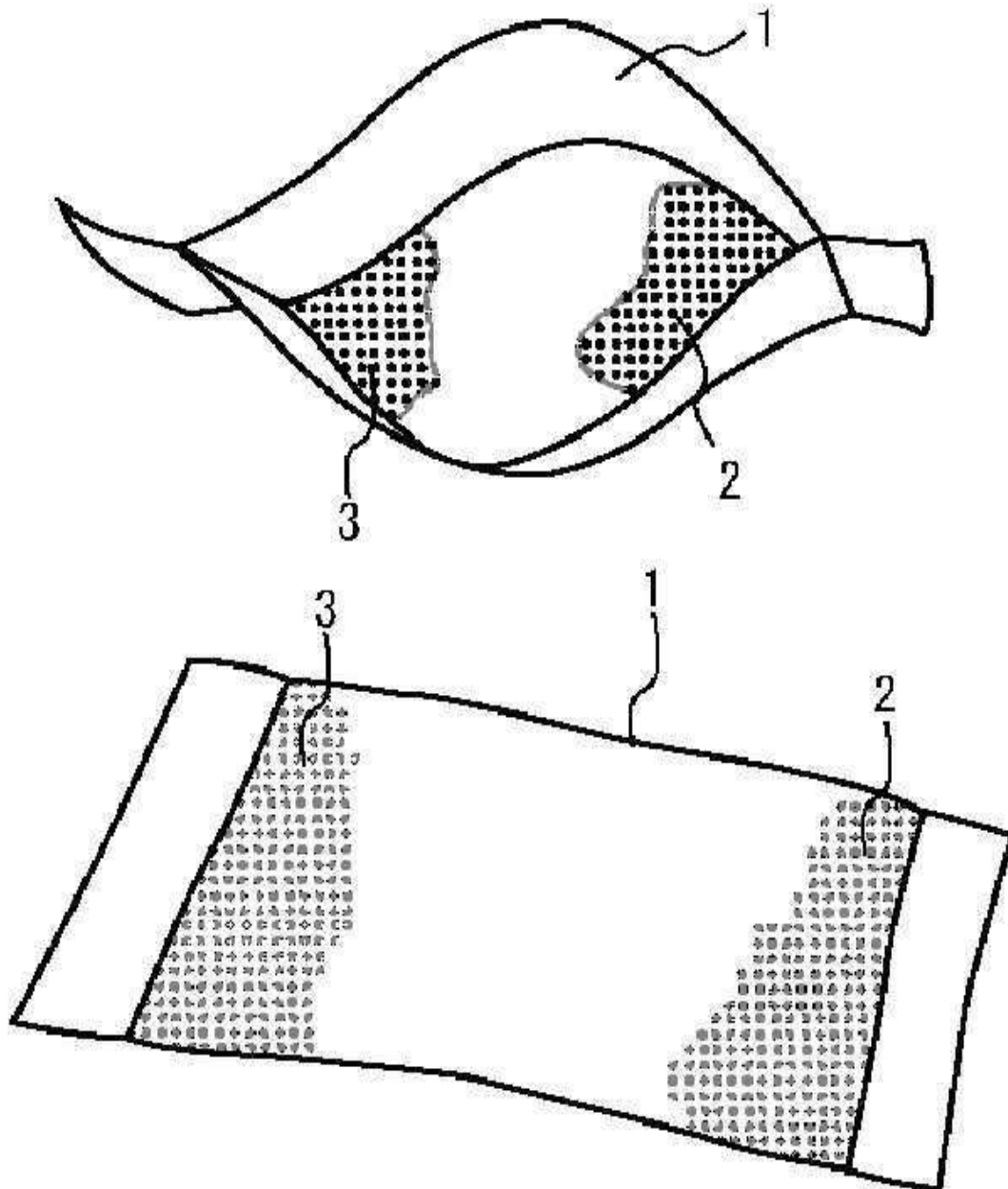
[0075] 본 발명에 의하면, 산을 사용하지 않고, 또한 염소가스를 발생하지 않는 차아염소산 수용액을 제조할 수 있다.

### 부호의 설명

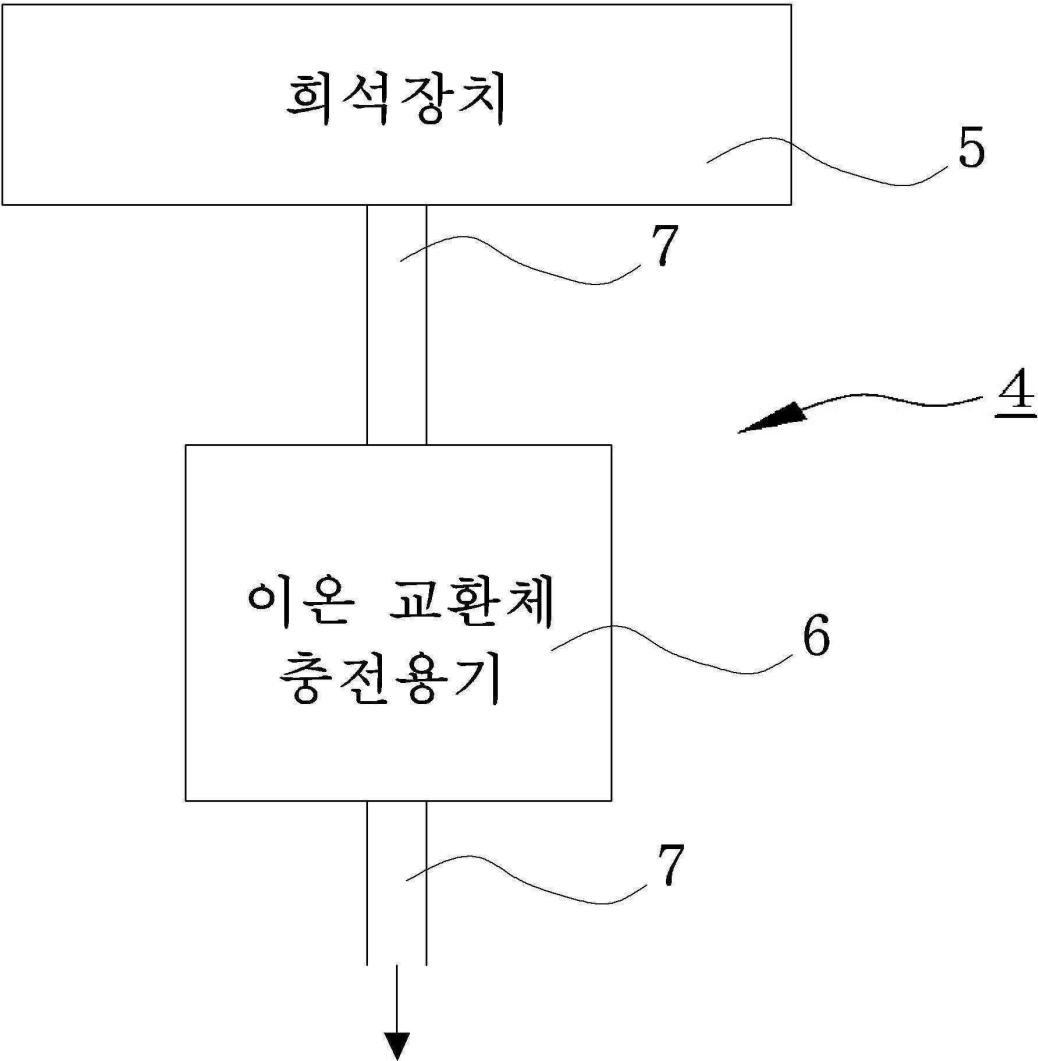
- [0076]
- |                |                     |
|----------------|---------------------|
| 1 : 부식포        | 2 : 차아염소산칼슘         |
| 3 : 약산성 이온교환수지 | 4 : 약산성 차아염소산의 제조장치 |
| 5 : 회석장치       | 6 : 이온교환체 충전용기      |
| 7 : 유로         | 8 : 유로              |
| 9 : 분무수단       |                     |

### 도면

#### 도면1



도면2



도면3

