



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월25일
(11) 등록번호 10-2147093
(24) 등록일자 2020년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 11/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 11/023 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0159806
(22) 출원일자 2019년12월04일
심사청구일자 2019년12월04일
(56) 선행기술조사문헌
JP2000063217 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
송정영
대전광역시 유성구 상대로 40, 409동 2305호 (상대동, 도안휴먼시아4단지)
박준호
서울특별시 구로구 신도림로 78, 309동 1202호 (신도림동, 신도림3차동아아파트)
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
송정영
대전광역시 유성구 상대로 40, 409동 2305호 (상대동, 도안휴먼시아4단지)
박준호
서울특별시 구로구 신도림로 78, 309동 1202호 (신도림동, 신도림3차동아아파트)
이해준
충청남도 아산시 남부로 353, 117동 202호 (풍기동, 동일하이빌아파트)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 15 항

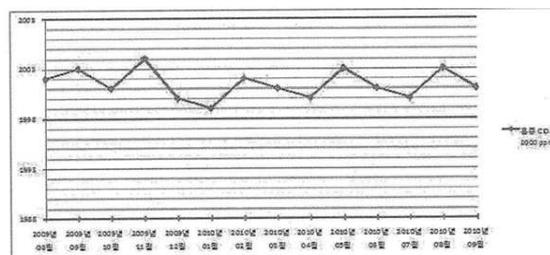
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 상온 장기 안정성이 우수한 이산화염소 조성물 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 상온에서 보관 안정성이 우수한 이산화염소 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이산화염소 수용액, 염소산염, 아염소산염, 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제 및 계면활성제를 포함하는 이산화염소 조성물과 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(73) 특허권자

이해준

충청남도 아산시 남부로 353, 117동 202호 (풍기동, 동일하이빌아파트)

주식회사 디와이씨

충청남도 아산시 배방읍 호서로79번길 20, 303호(호서대학교벤처창업융합관)

(56) 선행기술조사문헌

US20060051266 A1*

JP1999269017 A

KR1019970069116 A

CN106472960 A

JP2005519125 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

이산화염소 수용액, 염소산염, 아염소산염, 계면활성제 및 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제를 포함하고 13개월 기간 동안 하기 식(4)에 의한 이산화염소 농도 변화율이 10% 이내인 것인 이산화염소 조성물.

$$\text{장기간 농도 변화율(\%)} = \{(A1 - A2) \div A1\} \times 100 \quad \text{식(4)}$$

(상기 식(4)의 A1은 실온 보관 중 최대 농도 값이고, A2는 실온 보관 중 최소 농도 값이다)

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 염소산염은 염소산나트륨, 염소산칼륨, 염소산리튬, 염소산칼슘, 염소산마그네슘 및 염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것인 이산화염소 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 아염소산염은 아염소산나트륨, 아염소산칼륨, 아염소산리튬, 아염소산칼슘, 아염소산마그네슘 및 아염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것인 이산화염소 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제는 붕산과 몰리브덴산 나트륨인 것인 이산화염소 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 계면활성제는 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 불소계 계면활성제 및 사포닌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것인 이산화염소 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 양이온계 계면활성제는 지방산 제4급 암모늄이고, 상기 음이온계 계면활성제는 카르복시산염, 술포산염, 황산 에스테르염 및 인산에스테르염으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고, 상기 양성 계면활성제는 카르복시베타인형 계면활성제이고, 상기 비이온계 계면활성제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 글리세린 지방산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르 및 지방산 알칸올 아미드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것인 이산화염소 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 소포제를 더 포함하는 것인 이산화염소 조성물.

청구항 8

이산화염소 수용액에 염소산염 및 아염소산염을 첨가하고, 상온에서 교반하여 혼합용액을 형성하는 단계; 및 상기 혼합용액에 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제와 계면활성제를 첨가하는 단계;를 포함하고, 13개월 기간 동안 하기 식(4)에 의한 이산화염소 농도 변화율이 10% 이내인 것인 이산화염소 조성물 제조방법.

$$\text{장기간 농도 변화율(\%)} = \{(A1 - A2) \div A1\} \times 100 \quad \text{식(4)}$$

(상기 식(4)의 A1은 실온 보관 중 최대 농도 값이고, A2는 실온 보관 중 최소 농도 값이다)

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 염소산염은 염소산나트륨, 염소산칼륨, 염소산리튬, 염소산칼슘, 염소산마그네슘 및 염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것인 이산화염소 조성물 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 아염소산염은 아염소산나트륨, 아염소산칼륨, 아염소산리튬, 아염소산칼슘, 아염소산마그네슘 및 아염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것인 이산화염소 조성물 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서, 상기 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제는 붕산과 몰리브덴산 나트륨의 혼합물인 것인 이산화염소 조성물 제조방법.

청구항 12

제 8항에 있어서, 상기 계면활성제는 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 불소계 계면활성제 및 사포닌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것인 이산화염소 조성물 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 양이온계 계면활성제는 지방산 제4급 암모늄이고, 상기 음이온계 계면활성제는 카르복시산염, 술폰산염, 황산 에스테르염 및 인산에스테르염으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고, 상기 양성 계면활성제는 카르복시베타인형 계면활성제이고, 상기 비이온계 계면활성제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 글리세린 지방산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르 및 지방산 알칸올 아미드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것인 이산화염소 조성물 제조방법.

청구항 14

제 8항에 있어서, 상기 계면활성제를 첨가하는 단계에 계면활성제에 의한 거품 발생을 제어하기 위한 소포제를 더 첨가하는 것인 이산화염소 조성물 제조방법.

청구항 15

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 이산화염소 조성물이 고압가스에 용해되어 있고, 상기 고압가스는 액화 천연 가스(LPG), 액화 부탄 및 디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것인 이산화염소 분사제.

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화염소 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 특히 상온에서 보관 안정성이 우수한 이산화염소 조성물 및 이를 제조 하는 방법에 관한 것이다.

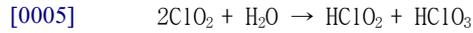
배경 기술

[0002] 이산화염소는 1811년 Sir Humphrey Dary에 의해 발견된 것으로서, 어는점이 -59°C 이고 끓는점이 11°C 인 상온에서 녹색을 띠는 기체이다. 염소냄새가 약하게 나며 물과 에테르 등에 잘 녹는다. 강력한 산화력으로 (산화상태 : +4) 살균효과를 가지므로, 살균 소독제로 널리 사용되고 있다.

[0003] 이산화염소의 장점은 유기물을 산화시키지 않는데 있다. 즉 Trihalomethane(THM), 할로아세트산(HAAs) 및 기타

염소화 유기화합물을 생성하지 않는다. 또한, 넓은 pH범위에서 살균효능을 유지하는 장점이 있고, 부산물로 인한 발암물질 등의 생성이 없고 빛에 의해 쉽게 분해되는 환경친화적 특성 때문에 염소계 소독제의 대체약품으로 활용도가 급속히 확대되고 있는 물질이다. 현재 우리나라에서는 환경부 고시(1999-73호)로서 먹는물 관리법에서 살균소독제로 인정(1ppm 이하 사용)되고 있다.

[0004] 이산화염소는 저장시에 아래의 식과 같이 서서히 분해되어 ClO_2^- , ClO_3^- , Cl^- 등으로 변환된다.



[0006] 이와 같이 분해가 빨라 보관이 용이치 못하고 제법이 까다롭고 분석도 용이하지 않아서, 시중에는 [안정화 이산화염소]라는 장기 보관이 가능한 변형된 이산화염소 제품이 유통되고 있다. 1996년에 경기도 지역 3개 정수장에 비치된 이산화염소 용액을 분석한 결과 이들은 순수한 이산화염소가 아닌 소독력이 매우 약한 변형된 안정화 이산화염소이며 청색증을 유발하는 물질로 밝혀졌고, 실제 성분 분석 결과 실제 이산화염소는 0.01 ~ 0.09%로 매우 적은 양만 포함되어 있음이 보고된 바 있다.

[0007] 이와 같이 상온에서 불안정한 이산화염소를 장기간 보관하고 유통시킬 수 있는 기술개발이 절실한 실정이다.

[0008] 알려진 이산화염소의 제조방법은 i) 산성인 액체 상에서 일일 수백 톤 단위로 생산하는 경우 출발 물질인 염소산염을 환원제 (SO_2 , HCl , CH_3OH 등)을 이용하여 발생시키는 초대량 제조법($2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), ii) 일일 수십 kg 단위의 이산화염소를 제조하는 방법으로 일반 무기산 (HCl , H_2SO_4) 과 아염소산염을 산화시켜 이산화염소를 제조하는 투컴퍼넌트 시스템(two component system, $5\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow 4\text{ClO}_2 + 5\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$), iii) 아염소산염과 염산 및 차아염소산염을 반응시켜 얻는 트리컴퍼넌트 시스템 (three component system,

[0009] $2\text{NaClO}_2 + \text{NaClO} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{ClO}_2 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$), iv) 염소로 아염소산(소듐 클로라이트)을 산화하는 방법 ($2\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaCl}$)등이 있다.

[0010] 제조방법으로는 통상 상기 네가지 방법이 있으나 아염소산 소듐염 (소듐 클로라이트, NaClO_2)을 염소와 반응시켜 가스상태의 이산화염소를 발생시키는 이 방법이 수율이 높고 부산물이 거의 생성되지 않는 장점이 있다.

[0011] 이산화염소의 최대 단점인 안정성을 증가시키려는 연구의 일환으로 할로젠 이산화물 용액을 안정화 시키기 위한 하이드록 사이드 이온제거 시스템, 치료용 안과 제제에서 이산화염소가 씨트릭산 존재 하에 부분적이거나 안정화되는 것이 알려진 바 있다.

[0012] 또한 이산화염소에 아염소산나트륨을 첨가하고, pH조정제로 pH를 2.5~6.8로 조정하여 안정화하는 방법이 소개된 특허로 출원된 바 있다(선행기술문헌 참조). 해당 특허의 경우 안정화 여부 확인 시험을 54℃에서 가혹 시험으로 시행하였다. 54℃에서 14일이 상온에서 1년에 상당하는 것으로 환산하였다. 그러나 이런 환산법이 공인된 시험법은 아니다. 초기 농도가 116 ppm에서 가혹 시험 5일 후에는 154 ppm으로 증가하고 있는데, 상온에서도 이런 현상이 나타나는지에 대한 실험 자료가 기술되어 있지 않다. 즉, 상온에서의 안정성은 가혹 시험으로 확인하기 보다는, 실제로 1년 등 장기간 보존하면서 확인하여야 하므로 상기 기술은 검증을 요한다.

[0013] 또한 가혹 조건 5일 후에, 이산화염소 농도가 상승하는 것은, 조성물에 첨가된 아염소산이 산과 반응하여, 이산화염소를 생성하는 결과이다. 가혹 조건은 온도가 높아 상기 반응이 일어날수 있으나, 상온에서는 반응이 일어나기 어려울 뿐만 아니라, 이는 이산화염소의 안정성 유지 기술이라기보다는 조성물에 포함된 이산화염소 외에 추가로 첨가한 물질에 의하여 새로이 이산화염소가 발생하여, 분해된 이산화염소를 보충하는 기술인 것이다.

[0014] 다른 이산화염소 안정화 기술로서 pH를 4~6으로 조정된 유기산 용액에 아염소산 나트륨을 첨가하는 기술로서 최대 14일 정도 안정화를 유지하는 기술이 소개된 바 있으나, 이는 단기 안정화 기술이다.

[0015] 이와 같이 현지까지 공지된 안정화 기술은 상온 실험 자료가 없거나, 단기 안정화 기술로서, 장기 보관 및 운반이나 세정제 제조 등에 필요 충분한 수준의 안정화를 담보하지 못하고 있어, 이에 대한 기술 개발이 매우 필요한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2013-075820(2013.04.25)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 전술한 배경기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 단기 안정에 국한된 기술을 극복하고, 상온에서 1년 이상 장기 안정성을 가진 이산화염소 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 이산화염소 수용액, 염소산염, 아염소산염, 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제 및 계면활성제를 포함하는 이산화염소 조성물에 관한 것이다.

[0019] 본 발명의 일 양태는 상기 염소산염이 염소산나트륨, 염소산칼륨, 염소산리튬, 염소산칼슘, 염소산마그네슘 및 염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태는 상기 아염소산염이 아염소산나트륨, 아염소산칼륨, 아염소산리튬, 아염소산칼슘, 아염소산마그네슘 및 아염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 양태는 상기 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제가 붕산과 몰리브덴산 나트륨인 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 양태는 상기 계면활성제가 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 불소계 계면활성제 및 사포닌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 양태는 상기 양이온계 계면활성제가 지방산 제4급 암모늄이고, 상기 음이온계 계면활성제는 카르복시산염, 술폰산염, 황산 에스테르염 및 인산에스테르염으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고, 상기 양성 계면활성제는 카르복시베타인형 계면활성제이고, 상기 비이온계 계면활성제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 글리세린 지방산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르 및 지방산 알칸올 아미드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 양태는 소포제를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 일 양태는 이산화염소 수용액에 염소산염 및 아염소산염을 첨가하고, 상온에서 교반하여 혼합용액을 형성하는 단계; 및 상기 혼합용액에 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제와 계면활성제를 첨가하는 단계;를 포함하는 이산화염소 조성물 제조방법에 관한 것이다.

[0026] 본 발명의 일 양태는 상기 염소산염이 염소산나트륨, 염소산칼륨, 염소산리튬, 염소산칼슘, 염소산마그네슘 및 염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 양태는 상기 아염소산염이 아염소산나트륨, 아염소산칼륨, 아염소산리튬, 아염소산칼슘, 아염소산마그네슘 및 아염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 양태는 상기 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제가 붕산과 몰리브덴산 나트륨의 혼합물인 것일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 양태는 상기 계면활성제가 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 불소계 계면활성제 및 사포닌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 양태는 상기 양이온계 계면활성제는 지방산 제4급 암모늄이고, 상기 음이온계 계면활성제는 카르복시산염, 술폰산염, 황산 에스테르염 및 인산에스테르염으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고, 상기 양성 계면활성제는 카르복시베타인형 계면활성제이고, 상기 비이온계 계면활성제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 글리세린 지방산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르 및 지방산 알칸올 아미드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0031] 본 발명의 일 양태는 상기 계면활성제를 첨가하는 단계에 계면활성제에 의한 거품 발생을 제어하기 위한 소포제를 더 첨가하는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 일 양태는 상기 이산화염소 조성물이 고압가스에 용해되어 있고, 상기 고압가스는 액화 천연 가스(LPG), 액화 부탄 및 디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것인 이산화염소 분사제에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 일 양태는 상기 이산화염소 조성물이 약산성을 유지하고 하기 식(4)에 의한 변화율이 10% 이내인 것인 이산화염소 조성물의 장기 보관방법에 관한 것이다.
- [0034] 장기간 농도 변화율(%) = $\{(A1 - A2) \div A1\} \times 100$ 식(4)
- [0035] 상기 식(4)의 A1은 실온 보관 중 최대 농도 값이고, A2는 실온 보관 중 최소 농도 값이다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명은 상온에서 1년 이상 장기 보관 안정성이 향상된 이산화염소 조성물 및 이의 제조방법을 제공하여, 운반 및 유통이 유리하고, 소독력이 약하고, 청색증 유발의 위험이 있는 변형된 안정화 이산화염소의 사용을 대체할 수 있고, 강력한 소독력 및 환경친화적인 장점을 갖는 소독제이며 상온에서의 장기간 보관시의 안정성이 매우 향상된 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 실시예 1의 이산화염소 초기 농도가 2000 ppm인 조성물의 시간 경과에 따른 이산화염소 농도(장기 안정도)변화 그래프 이다.
 도 2는 실시예 2 및 3의 이산화염소 초기 농도가 80 ppm 및 20 ppm인 조성물의 시간 경과에 따른 이산화염소 농도(장기 안정도) 변화 그래프 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

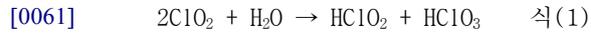
- [0038] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체에 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체에 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0039] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0040] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0041] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0042] 본 발명의 이산화염소 조성물은 이산화염소 수용액, 염소산염, 아염소산염, 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제 및 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0043] 본 발명을 하기에서 구체적으로 설명한다.
- [0044] 상기 염소산염은 염소산나트륨, 염소산칼륨, 염소산리튬, 염소산칼슘, 염소산마그네슘 및 염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 경제성 및 이산화염소 생성 지속성의 측면에서 염소산나트륨 및 염소산칼륨이 바람직하고, 염소산나트륨이 더욱 바람직할 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 아염소산염은 이산화염소 농도 1 ~ 2000mg/L 이산화염소 수용액 1L에 대하여 0.05 ~ 1 중량%으로 포함될 수 있고, 더 구체적으로는 0.1 ~ 0.8 중량%로 포함될 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 아염소산염은 아염소산나트륨, 아염소산칼륨, 아염소산리튬, 아염소산칼슘, 아염소산마그네슘 및 아염소산바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 경제성 및 이산화염소 생성 지속성의 측면에서 아염소산나트륨 및 아염소산칼륨이 바람직하고, 아염소산나트륨이 더욱 바람직할 수

있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

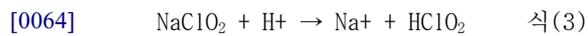
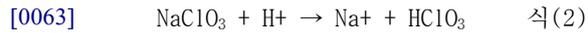
- [0047] 상기 아염소산염은 이산화염소 농도 1 ~ 2000mg/L 이산화염소 수용액 1L에 대하여 0.2 ~ 2.0 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 0.5 ~ 1.8 중량%로 포함될 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 계면활성제는 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 불소계 계면활성제 및 사포닌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0049] 상기 계면활성제는 이산화염소 농도 1 ~ 2000mg/L 이산화염소 수용액 1L에 대하여 0.01 ~ 0.5 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 0.05 ~ 0.3 중량%로 포함될 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 양이온계 계면활성제는 지방산 제4급 암모늄염 일 수 있고, 상기 음이온계 계면활성제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르카르복시산 등의 카르복시산염, 알킬벤젠술포산염, 알킬나프탈렌술포산염 등의 술포산염, 고급 알코올 황산 에스테르 등의 황산 에스테르염 및 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염 등의 인산에스테르염으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있고, 상기 양성 계면활성제는 카르복시베타인형 계면활성제일 수 있고, 상기 비이온계 계면활성제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르 및 지방산 알칸올 아마이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0051] 상기 계면활성제 중에서 지방산 제4급 암모늄염 등의 양이온계 계면활성제가 살균력에 있어 바람직하고, 구체적으로 benzalkonium chloride, dodecyl di(aminoethyl) glycine HCl (Tego), n-Alkyl dimethylbenzyl ammonium chloride, n-Alkyl dimethyl ethylbenzyl ammonium chloride 등을 들 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제는 구체적으로 붕소를 포함하는 화합물과 몰리브덴을 포함하는 화합물의 혼합물일 수 있다.
- [0053] 상기 붕소는 붕소가 혼합된 혼합 분말 중 어느 하나일 수 있으나 구체적으로 붕산을 포함할 수 있다. 상기 붕소를 제공하는 물질로 붕산을 포함할 수 있으며, 상기 붕소는 함량은 본 발명의 이산화염소 조성물 전체 중량에 대하여 0.05 중량% 이상으로 사용할 수 있으며, 그 상한은 제한되는 것은 아니지만 구체적인 예로는 0.05 ~ 0.5 중량%를 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 0.09 ~ 0.2 중량%로 포함될 수 있으나, 이에 제한 되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 몰리브덴을 제공하는 물질로 몰리브덴이 혼합된 혼합 분말, 몰리브덴을 포함하는 염 중 어느 하나일 수 있고, 구체적으로 몰리브덴산 나트륨(Sodium Molybdate)일 수 있다. 상기 몰리브덴은 본 발명의 이산화염소 조성물 전체 중량에 대하여 0.0005 중량% 이상으로 사용할 수 있으며, 그 상한은 제한되는 것은 아니지만 구체적인 예로는 0.0005 ~ 0.05 중량%를 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 0.01 ~ 0.03 중량%로 포함될 수 있다.
- [0055] 상기 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제는, 붕소를 포함하는 화합물과 몰리브덴을 포함하는 화합물의 혼합물일 수 있으며, 이때, 상기 붕소와 몰리브덴은 1 : 0.01 ~ 1의 혼합비율로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1 : 0.05 ~ 0.5의 혼합비율일 수 있으며, 상기 비율 범위에서 상온 저장 안정성이 더욱 향상되므로 더 선호될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 본 발명에서는 상기 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제를 상기 이산화염소 조성물의 구성 성분으로 포함함으로써, 상기 이산화염소 조성물이 상온에서 장기간 저장된 경우에도 이산화염소 농도 값이 일정하고, 변화 정도가 적어 상온에서의 저장 안정성이 현저하게 향상되는 점을 발견하였다.
- [0057] 또한, 본 발명의 이산화염소 조성물은 계면활성제에 의한 거품 발생을 제어하기 위한 소포제를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 소포제는 예를 들어 실리콘계 소포제 또는 유동 파라핀일 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 본 발명은 최종적으로 얻어지는 본 발명의 이산화염소 조성물을 약산성으로 구현하기 위하여, 구체적으로는 pH 5 내지 6으로 하기 위하여 추가적인 pH 조정제를 더 포함할 수도 있다. 상기 pH 조정제로는 인산이수소나트륨(NaH₂PO₄), 희염산 등의 무기산, 구연산, 초산, 푸마르산 등의 유기산, 또는 산성 고분자 화합물, 예를 들면 폴리아크릴산 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본 발명의 이산화염소 조성물은 상기 이산화염소 수용액 내에 상기 염소산염, 아염소산염, 붕소와 몰리브덴을 포함하는 안정제, 및 계면활성제를 함께 포함함으로써, 실온에서 조성물이 안정화되고, 실온 상태 및 장기간 저

장 기간 동안에도 제조 초기의 이산화염소의 농도가 장기간에 걸쳐 큰 변동 없이 유지되는 실은 안정성 및 장기 보관 안정성이 우수한 효과를 구현할 수 있다. 또한, 현장에서 발생하는 불편함을 개선하여 유통과 판매의 활성화를 기대할 수 있다.

[0060] 본 발명의 이산화염소 조성물 내의 이산화염소 농도가 유지되는 것은 다음과 같은 원리에 의한다. 상기 이산화염소는 하기의 식(1)과 같은 반응에 의하여 분해된다.



[0062] 그러나 본 발명과 같이 첨가된 염소산나트륨과 아염소산나트륨은 pH가 5 ~ 6 정도의 약산성으로 유지하면, 아래의 식과 같이 염소산나트륨은 염소산으로 변환되고(식(2)), 아염소산나트륨은 아염소산염으로 변환되는(식(3)) 반응이 진행된다.



[0065] 상기 두 반응에서 생성되는 염소산(HClO₃)과 아염소산(HClO₂)은 식(1)에서 평형 반응을 정반응의 진행을 억제하여 식(1)에 의한 이산화염소의 분해를 억제하여 장기간의 농도 유지 효과를 가져 온다. 즉, 열역학적 원리에 의하여, 식(1)의 평형 반응에서 정반응, 즉 이산화염소 분해반응은 최대한 억제되는 것이다.

[0066] 본 발명의 이산화염소 조성물은 장기간 실온 저장기간 동안, 농도의 변화가 적은 것을 특징으로 한다. 구체적으로 본 발명의 이산화염소 조성물은 하기 식(4)로 표시되는 장기간 농도 변화율(%)이 10% 이내인 것을 특징으로 한다.

[0067] 장기간 농도 변화율(%) = $\{(A1 - A2) \div A1\} \times 100$ 식(4)

[0068] 상기 식(4)의 A1은 실온 보관 중 최대 농도값이고, A2는 실온 보관 중 최소 농도값이다.

[0069] 본 발명의 이산화염소 조성물의 장기보관방법은 상기의 방법으로 제조된 본 발명의 이산화염소 조성물을 약산성, 구체적으로 pH 5 ~ 6의 약산성을 유지하여 상술한 식(1)의 정반응을 억제함으로써 이산화염소 초기 농도가 유지되도록 하는 것이다. 즉, 상기 이산화염소 조성물이 약산성을 유지하고 상기 식(4)를 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0070] 본 발명의 이산화염소 조성물은 액화 천연가스(LPG), 액화부탄, 디메틸에테르 등의 저 독성성의 고압가스에 용해시켜 이산화염소 분사제로 형성할 수 있다. 상기 고압가스는 분사제에 사용 가능한 일반적 고압가스를 폭 넓게 적용 가능하며 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 본 발명의 이산화염소 조성물 제조방법은 이산화염소 수용액에 염소산염 및 아염소산염을 첨가하고, 상온에서 교반하여 혼합용액을 형성하는 단계; 및 상기 혼합용액에 붕소와 폴리브덴을 포함하는 안정제와 계면활성제를 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0072] 구체적으로, 이산화염소 농도 1 ~ 2000mg/L 이산화염소 수용액 1L에 대하여, 0.05 ~ 1 중량%로 염소산염 및 0.2 ~ 2 중량%로 아염소산염을 첨가하고, 상온에서 교반하여 혼합용액을 형성하는 단계; 상기 혼합용액에 0.01 ~ 0.5 중량%의 계면활성제, 0.05 ~ 0.5 중량% 붕소와 0.0005 ~ 0.05 중량%의 폴리브덴을 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 염소산염, 아염소산염, 계면활성제 및 붕소와 폴리브덴을 포함하는 안정제는 상술한 이산화염소 조성물에서의 구성과 동일한 내용을 포함한다. 상기와 같이 제조된 이산화염소 조성물은 침투성이 있는 살균 효능을 갖는다.

[0073] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0075] [물성 측정 방법]

[0076] 1. 이산화염소의 농도 측정방법

[0077] (1) 정제와 비교하여 1000배의 중량을 가진 물에 정제는 용해된다. 선택된 용기는 빛으로부터 보호할 수 있는 갈색의 메스플라스크이다. 정제는 10분 안에 용해되며 기포와 노란 이산화염소는 용해와 함께 발생된다.

[0078] (2) 100mL 증류수, 인산완충용액(pH 7.2, Aldrich), 10-50mL 농도를 측정하고자 하는 이산화염소 용액 및 10mL

의 칼륨요오드화용액(농도 50g/L, Aldrich)을 500mL 요오드 플라스크에 첨가하고 각각을 균일하게 혼합한다. 산 적량기로부터 측정된 pH는 인산 완충 용액을 이용하여 7을 유지한다. 0.01몰농도를 가진 티오황산나트륨 용액을 이용하여 혼합 용액의 색깔이 옅은 노란색으로 변할 때까지 적정한 후 혼합 용액에 1mL의 녹말용액(농도 1g/100ml, Aldrich)을 첨가하면 파랑색으로 변환되며 혼합 용액의 색깔이 없어질 때까지 계속해서 적정한다. 소비되어진 티오황산나트륨 용액의 부피는 A로 나타낸다.

[0079] (3) 2.5 몰농도를 가진 염산 용액 2.5mL를 상기(2)에서 적정된 용액에 첨가하고 어두운 곳에 5분 동안 그 혼합 용액을 놓아둔다. 혼합 용액의 색깔이 없어질 때까지 0.01몰농도의 티오황산나트륨 용액을 이용하여 적정한다. 소비되는 티오황산나트륨 용액의 부피는 B로 나타낸다.

[0080] (4) 100mL 증류수, 인산완충용액(pH 7.2, Aldrich) 및 50mL 이산화염소 용액(또는 이의 희석액)은 500mL 요오드 플라스크안에 첨가되고 각각은 균일하게 혼합한 후 인산완충용액을 첨가하여 pH를 7로 맞춘다. 그리고 용액의 색깔이 진한색에서 연한색으로 될 때까지 이산화염소가 제거되기 위하여 약 20분 동안 높은 순도의 질소를 넣어준다. 10mL의 요오드화칼륨 용액을 더하고 혼합 용액의 색깔이 옅은 노랑색으로 바뀔 때까지 0.01몰농도의 티오황산나트륨을 이용하여 적정한 후 혼합 용액에 1mL의 녹말용액(농도 1g/100ml, Aldrich)을 더하면 파랑색으로 바뀌고 혼합 용액 색깔이 없어질 때까지 계속해서 적정한다. 소비된 티오황산나트륨 용액의 부피는 C로 나타낸다.

[0081] (5) 2.5몰농도를 가진 염산용액 2.5mL를 상기(4)에서 적정된 용액에 첨가하고 어두운 곳에 5분 동안 그 혼합 용액을 놓아둔다. 혼합 용액의 색깔이 없어질 때까지 0.01몰농도의 티오황산나트륨 용액을 이용하여 적정한다. 소비된 티오황산나트륨 용액의 부피는 D로 나타낸다.

[0082] (6) 계산 방법

[0083] [계산식] CIO_2 농도(mg/L) = (B - D) × c × 16863 ÷ V

[0084] 상기 계산식에서 B 및 D는 소비되어진 티오황산나트륨 용액의 부피(mL)를 나타내며, V는 이산화염소 용액의 부피(mL)를 나타내고 c는 티오황산나트륨 용액의 농도(mol/L)를 나타낸다.

[0085] (7) 이 방법의 검출 한계는 0.1mg/L이며 수율은 98.0%이고 상대표준편차는(RSD : relative standard deviation) ≤10%이다.

[0086] [실시에 1]

[0087] 2000 ppm의 이산화염소 수용액 1L 에 25% 아염소산나트륨 수용액 7.1mL, 염소산 나트륨 3g을 첨가하고, 8% NaH_2PO_4 수용액 10mL을 가하여, pH 5.5의 약산성 수용액을 제조 하였다. 이를 상온에서 10분간 교반한 후 계면활성제로서 10% benzalkonium chloride 수용액 2mL, 안정제로 붕산 1g과 몰리브덴산 나트륨 0.05g을 첨가하여 10분간 교반한 후 이산화염소 초기농도 2000ppm의 이산화염소 조성물을 제조하였다.

[0088] [실시에 2]

[0089] 80 ppm의 이산화염소 수용액 1L에 25 중량% 아염소산나트륨 5.1mL, 염소산나트륨 1.5g을 첨가하고, 5% NaH_2PO_4 수용액 40mL을 가하여, pH 5.5의 약산성 수용액을 제조하였다. 이를 상온에서 10분간 교반한 후 계면활성제로서 10% benzalkonium chloride 수용액 4ml, 안정제로 붕산 1g과 몰리브덴산 나트륨 0.05g 을 첨가하여 10분간 교반한 후 이산화염소 초기농도 80ppm의 이산화염소 조성물을 제조하였다.

[0090] [실시에 3]

[0091] 20 ppm의 이산화염소 수용액 1L에 25 중량% 아염소산나트륨 4.1mL, 염소산나트륨 1g을 첨가하고, 10 중량% NaH_2PO_4 20ml을 가하여, pH 5.5의 약산성 수용액을 제조하였다. 이를 상온에서 10분간 교반한 후 계면활성제로서 1% benzalkonium chloride 수용액 3ml, 안정제로 붕산 1g과 몰리브덴산 나트륨 0.05g 을 첨가하여 10분간 교반한 후, 이산화염소 초기농도 20ppm의 이산화염소 조성물을 제조하였다.

[0092] [비교예 1]

[0093] 상기 실시예 1에서 안정제로 사용한 붕산과 몰리브덴산 나트륨을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0094] [비교예 2]

[0095] 상기 실시예 2에서 안정제로 사용한 붕산과 몰리브덴산 나트륨을 제외하고는 실시예2와 동일하게 제조하였다.

[0096] [비교예 3]

[0097] 상기 실시예 3에서 안정제로 사용한 붕산과 몰리브덴산 나트륨을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 제조하였다.

[0098] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 얻은 이산화염소 조성물의 안정화 특성을 평가하였다. 안정도 평가는 상기 실시예 1 내지 3의 이산화염소 조성물을 상온에서 실제로 13개월 보관하고 매 1개월 간격으로 샘플을 채취하여 요오드 측정법으로 측정된 조성물 내 이산화염소 농도 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

경과시간	농도(단위: ppm)					
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
초기	2002	80.4	20.5	2002	80	20.3
3개월 후	2000	79.1	21.2	1997	56	17.2
6개월 후	2002	80.9	19.9	1850	42	10.1
9개월 후	2003	80.1	20.2	1700	20.4	-
12개월 후	2002	80.6	19.9	1680	9.9	-

[0100] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 얻은 이산화염소 조성물의 실온에서 보관한 13개월 기간 중 이산화염소 농도의 최대 값과 최소 값의 변화율을 하기 식(4)에 의하여 도출된 값을 하기 표 2에 기재하였다.

[0101] 장기간 농도 변화율(%) = $\{(A1 - A2) \div A1\} \times 100$ 식(4)

[0102] 상기 식(4)의 A1은 실온 보관 중 최대 농도 값이고, A2는 실온 보관 중 최소 농도 값이다.

표 2

	13개월 저장기간 중 이산화염소 농도 최대값(A1)	13개월 저장기간 중 이산화염소 농도 최소값(A2)	식(4)에 의한 변화율(%)
실시예 1	2003	2000	0.15
실시예 2	80.9	79.1	2.2
실시예 3	21.2	19.4	8.5
비교예 1	2002	1680	16.1
비교예 2	80	9.9	87.6
비교예 3	20.3	-	-

[0104] 도 1에 실시예 1의 이산화염소 초기농도가 2000 ppm 인 조성물의 시간 경과에 따른 이산화염소 농도(장기 안정도) 변화를 나타내었다. 도 2에는 실시예 2 및 3의 이산화염소 초기농도가 80 ppm 및 20 ppm인 조성물의 시간 경과에 따른 이산화염소 농도(장기 안정도) 변화를 나타내었다.

[0105] 상기 도 1과 도 2에서, 본 발명의 이산화염소 조성물 내의 이산화염소 농도는 1년간 상온에서 보관하는 경우 큰 변화 없이 초기 농도가 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0106] 또한 표 1과 표 2에서 살펴본 바와 같이, 붕산과 몰리브덴산 나트륨을 함께 이산화염소 조성물에 사용함으로써, 실온에서 장기간 보관시에도 조성물 내의 이산화염소의 농도가 초기 농도에서 큰 변화 없이 일정하게 유지되며, 상기 식(4)에 의한 변화율 값이 10% 이내인 점을 알 수 있었다.

[0107] 즉, 본 발명의 이산화염소 조성물은 상기 붕산과 몰리브덴을 함께 포함함으로써 인하여, 상온 보관 효과가 더욱 우수한 점을 알 수 있었다.

[0108] 이는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 살펴본 바와 같이 소멸하는 이산화염소를 새로이 발생하는 이산화염소로 보충하는 것이 아니고, 이산화염소의 분해반응을 억제하여 초기의 이산화염소가 분해되지 않고 잔존하여 초기농도가 유지되도록 하는 것을 알 수 있다.

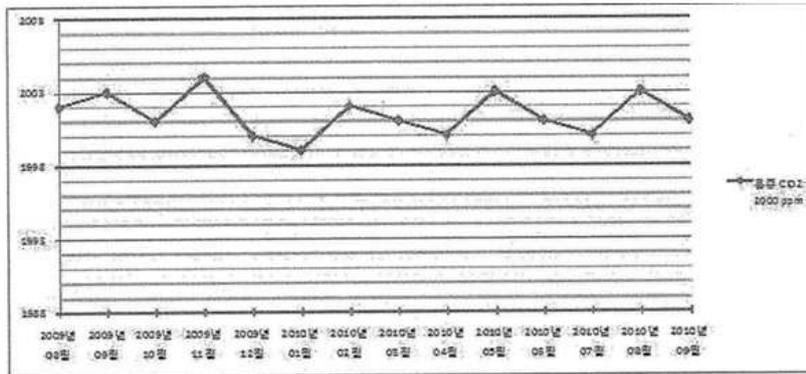
[0109] 본 발명의 상기 이산화염소 조성물은 상기 염소산염, 아염소산염, 붕산과 몰리브덴을 포함하는 안정제 및 계면활성제를 함께 포함함으로써 실온에서도 우수한 저장 안정성을 구현하여, 유통과정 및 작업과정에서의 안정성과 우수한 편리성을 구현할 수 있어, 바람직하다.

[0110] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0111] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

