(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C01G 49/00
C01G 49/10

(45) 공고일자 1992년03월20일
(11) 공고번호 92-0002225

(21) 출원번호	특1985-0006694	(65) 공개번호	특1986-0002421
(22) 출원일자	1985년09월13일	(43) 공개일자	1986년04월26일

(30) 우선권주장 195,287 1984년09월18일 일본(JP)
(71) 출원인 유우겐가이샤 아이.비이.이 마끼노 신지
일본국 아이지껜 하즈군 하즈죠오 오오아자 니시하즈 아자 고오쥬우 18

(72) 발명자 야마시와 쇼오지
일본국 아이지껜 하즈군 하즈죠오 오오아자 니시하즈 아자 고오쥬우 18

(74) 대리인 하상구

심사관 : 정상섭 (책자공보 제2697호)

(54) 활성 배합물의 제조법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

활성 배합물의 제조법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 방균(防菌), 방미(防微),폐수처리, 방청(防긍), 석유개질(改質) 및 섬유, 플라스틱제품 등의 대전(帶電) 방지제등의 광범위한 용도에 고도의 유용성을 보유하는 활성배합물의 제조법에 관한 것으로, 그 활성배합물은 2가 3가철염으로 추정되는 활성물질과, 아연화합물로 이루어진다.

2가 3가철염으로서 공지의 것은 예를 들어 $Fe_3Cl_7 \cdot xH_2O$ 혹은 $Fe_3Cl_8 \cdot xH_2O$등이 있으나, 이들 2가 3가철염은 2가 철과 3가철의 착염(錯鹽)이라고 생각되고 있다. 그리고, 이들 2가 3가철염은, 종래에는 2가철에 기인하는 흡착작용이 인정되어 왔을 정도로 특별히 유용한 것이라고는 인정되고 있지 않았다. 그러나, 본 발명자는 이들 2가 3가철염에는 생물활성작용, 이온화억제작용 등의 극히 흥미있는 작용이 존재한다고 하는 놀라운 사실을 발견하였는데, 이와 같은 작용은 특히 신규한 2가 3가철염인 Fe_2Cl_5로 추정되는 활성물질에서 현저하며, 그리고 본 활성물질에 아연화합물을 배합했을 때에는 본 활성물질은 안정되고, 그 작용은 더욱 현저하게 되는 것을 확인해서, 본 발명을 완성한 것이다.

본 발명을 이하에 상세하게 설명한다.

본 발명의 활성물질은 $FeCl_2$와 $FeCl_3$와의 1 : 1당량의 단순한 혼합물이 아니고 복합체이라고 생각되며, 황산제 1 철로부터 하기의 공정으로 제조된다.

황산제 1 철을 염산수용액에 용해한 후 농축해서 얻어진 결정을 이소프로판올 (isopropanol) 수혼합액에 용해하고, 그 용액을 여과후에 농축하여 활성물질의 결정을 얻는다.

본 발명에서는 황산제 1철 이외에, 염화제 1철, 초산제 1철, 인산제 1철, 개미산제 1철, 질산제 1철,등의 2가철염이 사용될 수 있다.

상기한 2가 3가철염을 사용해서 본 발명의 배합물을 조제함에는, 단순히 상기한 활성물질의 수용액에 아연화합물을 투입하면 된다.

본 발명에 사용되는 아연화합물에는, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $(Ch_3COO)_2Zn$, ZnO, $Zn(OH)_2$ 등의 아연의 무기산염류 혹은 유기산염류, 수산화물, 산화물 등의 화합물이 있다.

본 발명의 배합물을 얻는 보다 바람직한 방법은 상기한 방법과 같이 일단 본활성물질을 제조한 후 배합물을 조제하는 대신에 본활성물질을 제조할 때에 상기한 아연화합물을 존재시켜 놓고 단계에서 본 발명의 배합물을 얻는 방법이다.

이와 같은 방법의 한가지 예를 이하에 나타낸다.

황산제 1철을 염산수용액에 용해한 후 다시 염화아연을 그 용액에 용해시켜 농축하여 얻어진 결정을

메타놀에 용해하고, 그 용액을 여과한 후에 농축해서 본 발명의 배합물을 얻는다.

상기한 방법에 의해서 얻어진 본 발명의 배합물을 다시 피리딘으로 세정한 후에 에타놀에서 재결정하는 것에 의하여 정재된다.

본 발명의 배합물은, 단독 혹은 복합체로서 전기한 바와 같은 광범위한 용도에 사용된다.

복합체로 할 경우에, 본 발명의 배합물에는 다시 부가물이 배합된다.

상기한 부가물로서는 금속, 식물섬유, 화학제품 등의 광범이한 물질이 적용되며, 상기한 부가물은 각각의 용도에 따라서 적당하게 선택된다. 또한 본 발명에 있어서는 본 발명의 배합물에 의하여 처리된 금속이, 본 발명의 활성배합물을 보유하는 작용을 더욱 증폭 혹은 개변(改變)한 상태로 보유하게 된다고 하는 사실이 발견되었다. 상기한 본 발명의 활성배합물에 의하여 처리되는 금속으로서는 철, 동(銅), 알루미늄 등이 있다.

그 금속을 본 발명의 활성배합물에 의해서 처리함에는, 그 금속의 분할상태, 입자상태, 미분상태등의 세편(細片)을 본 발명의 활성배합물에 침지한 후 그 금속을 그 수용액에서 분리한다. 그 처리에 있어서, 탄소 혹은 규산염, 산화규소등의 규소화합물 혹은 제올라이트, 하천모래 등의 규소함유물질을 존재시키면 처리효과가 증감된다.

이하에 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 실시예에 대하여 설명한다.

[실시예 1]

(염화아연배합 산화제 1철-염화제 2철의 제조)

1g의 황산제1철($FeSO_4 \cdot 6H_2O$)을 12N 염산수용액 5㎖중에 넣고 교반한 후, 불용성성분을 여과지(NO.5C)로 여과한다. 그 용액부분의 일부를 샘플링하여 감압농축해서 데시케이터 중에서 건조한다.

얻어진 건조분말에 10㎖의 이소프로판을 80 중량% 수용액을 가하여 용출성분을 수집해서, 감압농축하여 용매를 제거, 건조시킨다. 상기한 추출-농축-건조조작을 수회 반복하는 것에 의해 활성물질의 결정이 얻어진다.

그 결정의 5 중량% 수용액을 작성해서, 그 0.01㎖를 여과지 크로마토그래피용 여과지 NO.51A(2㎝×40㎝)의 하단으로부터 3㎝ 내측의 장소에 스폿(spot)하고, n-부타놀 : 초산 : 물=5 : 1 : 4 용량비의 혼합물을 전개용매로 하여 20℃, 15시간의 상방(上方)전개를 행한다.

전개후 여과지를 건조시킨후 1 중량%의 페리시안화칼륨수용액을 발색시약으로하여 여과지에 분무발색시키면 그 결정의 전개위치는 1스폿에서 Rf=0.07인 것이 확인되었다. 이어서 동일한 여과지 크로마토그래피시험을 $FeCl_2$ 및 $FeCl_3$의 1 : 1당량 혼합물에 대하여 행한바, 전개결과는 2스폿으로되어 Rf=0.095($FeCl_2$) 와, Rf=0.36($FeCl_3$)인 것이 확인되었다.

상기한 여과지 크로마토그래피시험에 의해 그 결정은 혼합물이 아니라 단일화합물인 것이 확인되었다. 다음에 그 결정의 0.1g을 증류수에 용해해서 100㎖로 하여 가검액(可檢液)을 작성한다.

그 2.5㎖를 50㎖ 메스플라스크에 의해서, 0.1 중량% 오르토페난트롤린(orthophenanthroline)수용액 2.5㎖, 및 초산나트륨-초산완충액(pH 4.5) 2.5㎖를 가하고, 증류수로 표선까지 채운다. 30분간 실온에 정치(靜置)한 후 510nm에서 흡광도를 측정한다.

$FeCl_2$ 수용액에 대해 동일한 방법으로 얻은 표준곡선으로부터 가검액의 2가철을 구하면 0.019g/100㎖이었다.

이어서 상기한 조작에서 메스플라스크에 가검액을 첨가한 후, 미리 10 중량% 히드록실아민염산염수용액 1.0㎖를 첨가하여 3가철을 2가철로 환원한다

이 경우에 얻어진 2가철의 양은 0.038/100㎖이었다. 따라서, 3가철의 양은 0.038g/100㎖-0.019g/100㎖=0.019/100㎖로 되며, 그 결정중에서는 2가철과 3가철이 당량 함유되어 있는 것이 확인되었다.

이상의 시험에 의해 그 결정은 $Fe_2Cl_4 \cdot xH_2O$인 것이 추정된다. 그 용액부분에 염화아연(특급) 0.1g을 첨가한 후 감압농축한다. 다음에 메틸알코올 10㎖를 가하여 추출부분을 수집하여 데시케이터중에서 건조한다.

건조물질을 소량의 피리딘을 사용하여 세정한 후 에틸알코올 10㎖중에 넣는 것에 의해 염화아연배합활성 배합물의 결정상이 얻어진다. (수득량 : 15.2㎎).

[실시예 2]

(각종 처리용 원액의 조제)

실시예 1에 의해서 제조된 염화아연배합활성배합물 1g을 증류수 50㎖에 용해하고, 이것에 다시 염화제2철 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 4g을 첨가하고, 다시 농염산 50㎖를 첨가하여 전체량을 100㎖로 한다

[비교예 1]

실시예 1에서 염화아연을 넣지 않고서, 활성물질을 얻는다. 그 활성물질의 결정 1g을 증류수 50㎖로 용해하고, 이것에 다시 염화제2철 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 4g을 첨가하고, 다시 농염산 50㎖를 첨가해서 전체량을 100㎖로 하여 비교처리원액을 작성한다.

[실시예 3]

(절연유(油)의 회생)

실시예 2에서 얻어진 처리원액의 10^6배 희석액 300㎖중에 동편(銅片) (5㎝×10㎝) 5매를 넣고, 24시간후에 꺼내어서 열화(劣化)한 절연유 6ℓ에 1매씩 삽입하여 실온에서 10일간 정치하였다.

10일후 시험유의 절연파괴전압을 측정한 결과는 다음과 같았다.

	절연파괴전압(K.V)				
	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	평균
대칭구(무처리)	30	28	32	27	29.3
시험구	50<	50<	50<	50<	50이상
비교구*	50<	41	45	50<	-

* 비교구 : 비교예 1의 비교처리원액을 사용하여 시험과 동일한 처리를 행한다.

열화판정기준을 기초로 하면 처리에 의해 신유(新油)단계까지 개질, 개선된 것으로 된다. 그러나, 비교구에서는 활성물질이 불안정하여서, 약간 효과가 저하한다.

[실시예 4]

(섬유의 대전방지)

실시예 2에서 얻어진 원액의 10^6배 희석액 1ℓ중에 폴리에스테르 옷감 100㎠을 넣고, 24시간 후에 꺼내어서 건조한 후 마찰대전압 및 반감기를 측정한 결과는 다음과 같았다.

시 료	마찰대전압(V)	반감기(초)
처리구	24	4.0
비교구*	51	6.0
무처리구	7800	180 이상

[실시예 5]

(원유의 개질)

실시예 2에서 얻어진 처리원액의 10^6배 희석액에 철편(5㎝×10㎝)을 넣고, 24시간 후에 이것을 꺼내어서 원유 1ℓ중에 삽입하였다.

2시간 후에 처리원유의 연소시험을 행한 결과, 무처리원유와 비교하여 유연(油煙)의 생성, 발화상황 등 명백한 개질이 확인되었다.

그 처리원유의 분석결과는 다음과 같았다.

괄호내의 숫자는 비교예 1의 비교처리원액으로 처리한 철편을 사용한 경우를 나타낸다.

수분(KF법) 172ppm(172ppm), 회분 0.01% 이하(0.01% 이하), 잔류탄소 0.23%(0.25%), 유황분 0.03%(0.04%), 질소분 0.08%(0.10%), 비중(15/4℃) 0.7805(0.7805), API도(60F) 49.72(49.85), 동점도(30℃) 1.193Cst(1.200Cst) , 인화점(TAG) -39.0℃(-39.0℃), 유동점 -42.5℃(-42.5℃), 발열량 11050Cal/g (11045Cal/g).

[실시예 6]

(윤활유의 강화)

실시예 2에서 얻어진 처리원액의 10^6배 희석액에 철제링을 넣고, 24시간 후에 꺼내어서 윤활유에 삽입해서, 그 윤활유의 점성마찰 저항시험을 행하였다.

방법의 개요를 설명하면, 373rpm의 회전후에 상면과 하면에 T. P. 연강(軟鋼) 피이스를 접촉시켜 윤활유를 공급하면서 피이스 사이에 하중을 걸어 피이스두께의 감소를 측정하는 것이다.

8시간의 회전시험을 행한 결과, 6.5㎏의 하중인 경우에 처리링을 넣었을 때의 상면피이스의 (두게의 감소)×(접촉부의 길이)의 값은 $14\times10^{-2}[mm]^2$ 로서, 링을 넣지않은 대조구 윤활유인 경우의 $30\times10^{-2}[mm]^2$ 에 대하여 $16\times10^{-2}[mm]^2$ (53.3%)의 감소가 확인되었다. 또, 비교예 1의 비교처리원액으로 동일하게 처리한 링을 넣은 경우는 $16\times10^{2}[mm]^2$ 으로, 실시예 2의 처리원액의 경우보다 약간 뒤떨어지는 결과가 얻어졌다.

[실시예 7]

(배수처리)

실시여 2에서 얻어진 처리원액 10^{-6}배 희석액 5ℓ에 철조각 3㎏을 넣고, 48시간 후에 꺼내어서 미리 충전한 거친 모래층[(두께 10㎝)×(면적 2.3㎡)]의 상부에 충전하고, 이것을 처리유니트로 하였다.

이 처리유니트를 3개 직렬로 조합시켜서, 그 조합유니트에 각종 배수(분뇨수,부엌폐수를 포함)를 1

일 1톤의 비율로서 연속적으로 유일하였다.

유입개시 3일후부터 처리수가 깨끗하고 밝은 액으로 변하며, 이후 안정한 정화처리작용이 확인되었다.

처리개시 5일후의 수질은 다음과 같았다.

계량의 대상	단위	원수	처리수	비교수
BOD(생물학적산소요구량)	mg/ℓ	8480	2.0	5.0
COD(화학적산소요구량)	mg/ℓ	1360	0.5	1.2
SS(부유물질)	mg/ℓ	56	0	0
노르말헥산추출물질함유량	mg/ℓ	488	0.3	0.7
대장균군수	개/cm^3	4.3×10^6	0	0
인산이온	mg/ℓ	5.2	0.1	0.1

* 비교수 : 비교예 1의 비교처리원액을 사용해서 동일하게 처리한 철조각을 사용한다.

[실시예 8]

(방부방미)

실시예 2에서 얻어진 처리원액의 10^6배 희석액 25㎖중에 0.1g의 철분말 및 장유(醬油) 1㎖을 첨가하여 교반한 후에 하루밤 동안 정지하였다.

정지한 후에 여과지(NO.5C)로 여과하고, 그 여과액 1㎖을 미리 물로서 2배 희석한 장유 1에 첨가하여 전자(電磁)교반기로 연속적으로 교반하였다.

실온(20℃ ~250℃)에서 3주간 교반을 계속한바, 물로 2배 희석한 대로의 장유(대조구)는 세균, 곰팡이의 번식이 심해서 부패상태로 됨에 대하여, 처리장유는 시험기간중에 세균,곰팡이의 번식이 일어나지 않고 향(香味)성분의 생성이 확인되었다.

[실시예 9]

(방청)

실시예 2에서 얻어진 처리원액의 10^6배 희석액 200㎖에 0.1g의 철분말 및 0.1g의 탄소분말을 혼입하고, 24시간 후에 NO.5C의 여과지로 여과하였다. 이 여과액 150㎖ 중에 녹(녹)이 부착된 철편(5㎝×10㎝)을 넣어서 24시간 침지처리를 하였다.

다음에, 이 처리철편을 해수(海水)중에 30일간 방치한바, 이 기간중에 철편의 표면은 흑색을 띤 상태로 녹의 생성이 진행되지 않았다.

대조를 위해 동일한 해수침지를 행한 철편에 현저하게 적색의 녹이 생성됨에 대비하여 현저한 방청효과가 확인되었다.

[실시예 10]

(탈취)

4개의 임핀저(impinger)를 직렬로 접속하고, 실시예 2에서 얻어진 처리원액의 10^6배 희석액을 전단(前段)의 3개의 임핀저에는 350㎖씩 충전하고, 최후단의 임핀저에는 150㎖ 충전하여 탈취장치를 구성하였다. 그리고, 임핀저의 발포판으로부터 그 희석액의 액면까지의 거리를 약 8-9㎝로 하였다.

상기 탈취장치에, 하기의 피처리가스를 각각 통과시켜서 취기(臭氣)농도를 측정하였다. 취기농도란 처리가스를 공기에 희석하여 취기가 느껴지지 않게 되었을 때의 희석배율을 말한다.

결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

경과시간/분	가스 A	가스 B	가스 C	가스 D
미처리	5000	5000	50000	20000
3	100>	173	2000	100>
30	100>	214	2500	100>
60	100>	424	2500	100>

가스 A : 생고무 혼련시의 배출가스

가스 B : 맥주원료를 끓일 때의 배출가스

가스 C : 맥주원료를 끓일 때의 배출가스

가스 D : 효모균 발효시의 배출가스

표 1에 의하면, 본 발명의 배합물은 현저한 탈취효과를 나타내며, 그 효과는 지속적인 것임이 명백하게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

제1철염을 염산수용액에 용해한 후 농축하여 얻어진 결정을 알코올 또는 알코올-물 혼합액에 용해하고, 그 용액을 여과한 후에 농축하여 얻어진 활성물질에 아연화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 활성물질의 제조법.