



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0021005
(43) 공개일자 2009년02월27일

(51) Int. Cl.

C01G 5/00 (2006.01) *B01J 13/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0085707

(22) 출원일자 2007년08월24일

심사청구일자 2007년08월24일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

구기갑

서울 마포구 신수동 서강대학교 화공생명공학과

김재경

서울 마포구 신수동 서강대학교 화공생명공학과

(74) 대리인

백남훈, 이학수, 김영우

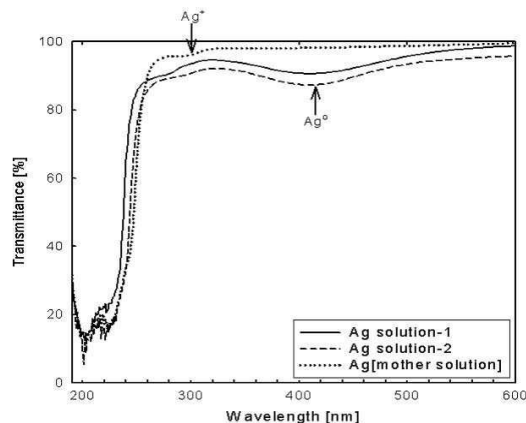
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 불순물이 함유된 은 화합물로부터 은 콜로이드의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 불순물이 포함된 은 화합물로부터 은 콜로이드를 제조하는 방법으로서, 은 화합물을 질산에 용해시킨 후 염산 수용액을 가하여 염화는 침전물을 제조하는 단계; 상기 제조된 염화는 침전물을 증류수에 분산시킨 후 암모니아 수용액, 수산화나트륨 및 계면활성제를 첨가하여 은 수용액을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 은 수용액을 환원제 투입과 동시에 가열하는 일련의 공정으로 종래에 비해 현저히 향상된 반응속도로서 환원 방법이 알려져 있지 않았던 은 화합물로부터 비교적 저렴하게 다양한 산업분야에 유용하게 적용되는 은 콜로이드의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

불순물이 포함된 은 화합물을 질산 수용액 20 중량% ~ 90 중량%에 용해시킨 후, 염산 수용액을 20 중량% ~ 50 중량%와 반응시켜 염화은 침전물을 형성하는 1 단계;

상기 염화은 침전물을 증류수에 분산시킨 후, 상기 염화은 침전물에 대하여 수산화나트륨 10 중량% ~ 70 중량%, 계면 활성제 10 중량% ~ 50 중량% 및 암모니아 수용액 1 중량% ~ 10 중량% 가하여 은 수용액을 형성하는 2 단계; 및

상기 은 수용액과 환원제를 1 : 1 ~ 1 : 10 중량비로서 혼합함과 동시에 40 ~ 80 °C에서 가열하여 은 콜로이드를 형성하는 3 단계

을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 은 콜로이드의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 불순물은 Cu, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti 및 Zn 중에서 선택된 금속성분이 1 중량% ~ 99 중량% 범위로 은 화합물에 함유된 것을 특징으로 하는 은 콜로이드의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 환원제는 포름산 또는 포름산 수용액인 것을 특징으로 하는 은 콜로이드의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 불순물이 포함된 은 화합물로부터 은 콜로이드를 제조하는 방법으로서, 은 화합물을 질산에 용해시킨 후 염산 수용액을 가하여 염화은 침전물을 제조하는 단계; 상기 제조된 염화은 침전물을 증류수에 분산시킨 후 암모니아 수용액, 수산화나트륨 및 계면활성제를 첨가하여 은 수용액을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 은 수용액을 환원제 투입과 동시에 가열하는 일련의 공정으로 종래에 비해 현저히 향상된 반응속도로서 환원 방법이 알려져 있지 않았던 은 화합물로부터 비교적 저렴하게 다양한 산업분야에 유용하게 적용되는 은 콜로이드의 제조 방법에 관한 것이다.
- <2> 본 발명에서 제조된 은 콜로이드 용액은 전도성 접착제, 전자파 차단제, 도료, 표면 증강 라만 산란용 증강제, 잉크 첨가제, 항균제, 항생제 등 다양한 산업분야에 유용하게 사용될 수 있다.

배경 기술

- <3> 일반적으로 1 nm ~ 100 nm 크기의 은 입자는 쉽게 세포 내로 침투하여 바이러스, 곰팡이, 균류 등의 호흡 관련 효소의 기능을 정지시켜 대사 과정을 저해하기 때문에 평균 또는 바이러스의 사멸에 매우 유용한 것으로 알려져 있다. 또한, 1970년대 중반 표면 증강 라만 분광법(Surface-Enhanced Raman Spectroscopy)의 발견과 라만 분광법에서 기질 재료(substrate material)로서 은 콜로이드 용액이 이용된 후 저가의 은 콜로이드 용액을 대량으로 제조하는 방법에 관해서 많은 연구가 진행되어 왔다.
- <4> 살균 및 항균성 금속으로서 널리 이용된 은 입자를 액상에서 균일하게 분산시키는 방법으로서 전기 분해, 화학적 방법(환원법) 등이 알려져 있다.
- <5> 전기 분해에 의해 제조된 은 콜로이드는 고농도로서 제조되지 못하는 단점이 있으므로 주로 화학적 방법에 의해서 은 콜로이드 용액이 제조되고 있다.
- <6> 은 콜로이드 용액을 제조하는 화학적 방법은 ① 수용성 은염을 직접적으로 환원제와 계면활성제가 혼합된 용액으로부터 환원시켜 은 콜로이드 용액을 제조하는 방법, ② 수용성 은염과 착화합물을 혼합하고 이를 환원제로서 환원시켜 은 콜로이드 용액을 제조하는 방법으로 나뉜다.
- <7> 대한민국 공개특허 제2003-75231호에는 은 덩어리를 100 °C에서 질산 수용액에 용해시키고 계면활성제로서 폴리

비닐피롤리돈, 환원제로서 물유리를 사용한 은 콜로이드의 제조방법을 제시하고 있다. 대한민국 등록특허 제10-473478호에는 은 덩어리를 80 ~ 100 ℃에서 묶은 질산 수용액에 용해시키고 수산화나트륨을 가하여 은 침전물을 얻고 이를 증류수에 분산시킨 상태에서 포름산, 계면활성제를 가하여 20 ~ 30 시간 동안 반응시킨 다음 60 ℃에서 1 시간 정도 반응시켜 은 콜로이드 용액의 제조 방법을 제시하고 있다. 대한민국 등록특허 제10-477912호에는 유기 용매(메탄올, 에탄올)와 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone)을 용해시킨 용액에, 초산은, 질산은 등 은염을 용해시킨 용액을 혼합시킨 후, 은 콜로이드를 제조방법을 제시하고 있다. 대한민국 등록특허 제10-492843호에는 0.1 중량% ~ 5 중량% 젤라틴 수용액으로 전해질 수용액을 제조하고 은 재질의 양극과 알루미늄 재질의 음극 사이에 전류를 가하여 은 콜로이드 제조하는 방법을 공지하였다. 이때, 전기 분해에 소요되는 시간은 12 시간 이내이며, 반응 온도는 80 ℃ ~ 100 ℃ 범위이다.

- <8> 상기에서 제시되고 있는 방법들을 살펴본 바와 같이, 은 콜로이드를 제조하는 종래의 화학적 환원법은 은 덩어리를 질산 수용액에 용해시키기 위해서 80 ℃ ~ 100 ℃의 높은 용해 온도가 필요하며 환원에 소요되는 시간은 24 시간 이내이다. 또한 생성된 은 입자를 안정화시키기 위하여 계면활성제로서 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP), Tween 20, gelatin, Brij 92, Daxad 11이 이용되고 있다.
- <9> 이와 같이 현재까지 알려져 있는 은 콜로이드의 제조 방법은 고농도 은 콜로이드를 제조하기 위하여 질산 수용액에 은 덩어리를 용해시킨 질산은(silver nitrate) 수용액이 이용되고 있지만 다량의 금속 이온의 불순물이 포함되어 있는 저급 은염으로부터 은 콜로이드를 제조하기 위한 방법으로서 적합하지 않으며 반응 온도가 높은 단점이 있다.
- <10> 한편, 염화은(AgCl)은 여러 금속이 함유되어 있는 은 함유 폐기물로부터 은 성분을 회수하기 위해서 이용되는 중요한 은 화합물이다. 은 함유 폐기물은 사진 정착액(photographic fixer)과 현상액(photographic developer), X-ray 필름 처리액, 인쇄 폐수 등으로부터 다량 발생된다.
- <11> 은 함유 폐기물은 다량의 중금속 이온과 시안염, 티오황산염, 황산염, 고분자 응집제를 함유하고 있으며, 침전, 흡착, 이온 교환, 전기 분해, 역삼투 등 여러 방법이 은 함유 폐기물의 처리 방법으로 병용 또는 전처리 단계로서 이용되고 있다. 그렇지만 낮은 은 함유 폐기물에 대한 적용 때문에 최종 단계에서 은 폐기물은 대부분 염화은 형태로서 회수되고 있으며, 회수된 염화은은 고온에서 환원 처리 공정을 거쳐 금속의 은으로서 회수된다. 은 함유 폐기물에서 1차 회수된 염화은은 잔류 중금속 이온과 불순물 때문에 고순도 은을 얻기 위해서 이온 교환, 역삼투, 흡착 공정이 전처리 단계로서 선행되어야 된다.
- <12> 살펴 본 것처럼, 염화은은 통상적으로 불순물이 포함된 은 화합물에서 은 회수를 위한 공정에서 중요하게 취급되는 은 화합물임에도 고온 환원 방법을 제외하고, 실온 상태의 은 콜로이드를 제조하는 방법 및 은의 환원처리 방법에 대해서는 전혀 알려져 있지 않다. 이는 사진 현상액 또는 정착액, X-ray 필름 처리액에는 염화은 이온 이외에 시안화염, 티오황산, 차아황산염과 같은 은 이온과 착화합물을 형성하는 음이온이 있으므로 단독으로 은 이온의 분리가 어렵고, 중금속 이온의 높은 환원 퍼텐셜로 인한 산화물 형성 및 용해 가능성 때문이다. 그러므로 단독으로 환원제를 이용하거나 전기 분해에 의해서 은 콜로이드 용액의 제조 방법은 사실상 어렵다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <13> 이에 본 발명자들은 금속 불순물이 다량 함유되어 있어 사실상 불가능했던 염화은을 이용하여 은 콜로이드의 제조 및 은의 환원하는 새로운 방법을 제시하고자 연구 노력하였다.

과제 해결수단

- <14> 불순물이 포함된 은 화합물을 질산 수용액 20 중량% ~ 90 중량%에 용해시킨 후, 염산 수용액을 20 중량% ~ 50 중량%와 반응시켜 염화은 침전물을 형성하는 1 단계;
- <15> 상기 염화은 침전물을 증류수에 분산시킨 후, 염화은 침전물에 대하여 수산화나트륨 10 중량% ~ 70 중량%, 계면 활성제 10 중량% ~ 50 중량% 및 암모니아 수용액 1 중량% ~ 10 중량% 가하여 은 수용액을 형성하는 2 단계; 및
- <16> 상기 은 수용액과 환원제를 1 : 1 ~ 1 : 10 중량비로서 혼합함과 동시에 40 ℃ ~ 80 ℃에서 가열하여 은 콜로이드를 형성하는 3 단계를 포함하여 이루어진 은 콜로이드의 제조방법에 그 특징이 있다.

효 과

<17> 상술한 바와 같이, 본 발명은 불순물이 포함된 은 화합물로부터 무기산 해리, 염용 성분 제거, 염화물 침전을 거쳐 은 콜로이드의 제조가 가능하다. 본 발명으로부터 얻어진 은 콜로이드는 수분산 폴리우레탄, 수분산 아크릴 등의 수용성 고분자 기질에 분산되며 항균, 살균성, 대전 방지성, 전자파 차단성, 방충성, 감광성, 탈취성을 갖는 필름 제조에 이용된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<18> 본 발명은 종래 고가의 금속 은, 80 ℃ ~ 120 ℃에 이르는 높은 용해 온도, 긴 환원 시간(12 시간 ~ 24 시간 이내) 등의 조건이 전혀 요구되지 않은 간단한 조건하에서 다량의 금속 이온이 불순물로 포함된 은 화합물을 재 활용하여 금속 불순물을 제거하고 이로부터 은 콜로이드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<19> 본 발명에 따라 제조된 은 콜로이드는 종래에 비해 은의 환원반응 속도가 현격히 증가하여 은 콜로이드의 제조 속도가 빠르며, 저급 은 함유 화합물을 재활용함으로써 유용 성분 회수 공정으로서 이용될 수 있다.

<20> 다음 도 1에 나타낸 공정도와 같이, 본 발명의 은 콜로이드의 제조공정을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

<21> 먼저, 불순물이 포함된 은 화합물을 질산에 용해시키고 염화수소 수용액을 가하여 염화은 침전물을 형성한다.

이때, 불순물이 포함된 은 화합물 내의 은 함량은 1 중량% ~ 99 중량% 범위이며, 상기 불순물이 포함된 은 화합물에서 불순물 금속 이온은 Cu, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti 및 Zn 이며 1 중량% 정도까지 은이 포함된 화합물에도 불순물 제거 단계를 거칠 경우 본 발명에 의해서 충분히 은 콜로이드가 제조될 수 있지만, 경제적인 측면을 고려했을 때 70 중량% ~ 99 중량%의 은이 포함된 은 화합물이 바람직하다. 상기 은 함량이 극히 미량일 경우, 즉, 1중량% 미만이면 은 콜로이드 용액 제조 기술의 의미를 상실하게 된다.

<22> 불순물이 포함된 은 화합물을 용해시키기 위해서 이용되는 질산은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 질산 수용액을 사용한다. 시판되고 있는 질산 수용액에서 질산 농도는 60 중량% 이상이며, 본 발명에서 묽은 질산 수용액과 진한 질산 수용액이 모두 적용될 수 있지만 은 화합물의 용해 능력은 질산 농도가 낮을 경우(10 중량% 정도) 낮아지기 때문에 은 화합물의 용해 시간이 길어지는 단점이 있고, 90 중량%를 초과할 경우 장치 부식 및 급격한 발열반응이 있으므로 67% 정도의 질산 수용액이 본 발명에서 적합하다. 이때, 상기 용해 조작은 25 ℃에서 30분 이내에서 완료된다.

<23> 이후에 상기 제조된 은 이온 수용액에 염화은 침전물을 제조하기 위하여 염산 수용액이 첨가하는 바, 이는 은 수용액에서 금속 이온 성분을 완전히 제거하기 위함이다. 구체적으로 은 이온을 제외한 금속 염화물은 증류수에서 용해된 상태로 존재하며 용해도적이 매우 낮은 염화은은 석출하게 된다.

<24> 염화수소 수용액은 은 이온 수용액에 대하여 20 중량% ~ 50 중량%정도 사용되며, 상기 사용량이 20 중량% 미만이면 무기산에 용해된 은 이온을 완전히 회수할 수 없고, 50 중량%를 초과하는 경우에는 용액의 pH가 너무 낮게 유지됨으로서 콜로이드의 안정성, 사용 목적, 후속 공정에서 암모니아 수용액 사용량을 증가시키는 단점이 있다.

<25> 다음 표 1은 본 발명에 사용된 불순물이 포함된 은 화합물을 질산 수용액에 용해시켰을 때 용해되지 않는 현탁 성분, 불순물이 포함된 은 화합물을 질산 수용액에 용해시킨 후 염화수소 수용액으로 침전시켜 제조한 염화은, 공업용으로서 시판되는 순수한 은을 황산에 용해시킨 다음 염화수소 수용액으로 침전시켜 제조한 염화은에 대한 ICP-AES(유도플라즈마 원소흡광분광법) 분석 결과를 나타내고 있다.

표 1

성분 [ppm]	은 덩어리를 황산에 용 해시킨 후, HCl 수용액으로 침전된 성분	불순물이 포함된 은 화합 물을 질산 수용액에 용해 시킨 후, 여과하여 HCl 수용액으로 침전된 성분	불순물이 포함된 은 화합 물을 질산에 용해시켰을 때 현탁 성분	불순물이 포함된 은 화합물 성분
Ag	238.91	445.02	2321.92	603476.82
Cu	-	11.60	-	16.06
Fe	6.28	7.86	44.25	47.52
K	33.73	54.04	124.66	88.70

Mg	4.90	3.99	16.16	75.46
Na	397.13	337.29	589.59	4548.84
Si	193.72	339.35	1013.01	378.85
Ti	-	-	13.56	17.30
Zn	164.97	184.54	150.00	479.30

- <27> 상기 표 1에 나타난 분석 결과로부터, 불순물이 포함된 은 화합물에서 은 이외의 금속 이온은 Cu, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti 및 Zn 등을 함유하고 있었으며, 이때, 100 ppm 이상의 금속 이온은 Na, Si 및 Zn 등 임을 확인할 수 있다.
- <28> 불순물이 포함된 은 화합물을 용해시킨 후 염화수소 수용액으로서 침전시켜 제조한 염화은과 공업용으로서 시판되는 순수 은 덩어리(99.99%)를 황산에 용해시켜 제조한 염화은의 금속 이온 함량으로부터 Cu, Si, K 등을 제외하고 거의 동등한 순도의 염화은이 제조되는 것을 확인하였다. 그러므로 염화은을 증류수로서 세척할 경우, 은 콜로이드 용액 제조 원료로서 불순물이 포함된 은 화합물은 충분히 이용가능하다.
- <29> 다음은 상기 염화은 침전물을 여과 및 건조한 다음 물에 분산시킨 후, 계면 활성제, 암모니아 수용액, 수산화나트륨을 가하여 은 착화합물을 형성하는 단계이다.
- <30> 일반적으로 은 콜로이드 용액의 평균적인 은 입자 크기는 약 5 nm ~ 50 nm 범위이며, 나노 크기의 은 입자는 비표면적 증가 효과로 인해서 응집성이 강하기 때문에 시간이 경과함에 따라 은 콜로이드는 어두운 색으로 변색하면서 입자가 커진다. 따라서, 은 나노 입자의 성장을 억제하기 위해서 계면 활성제가 이용된다. 계면 활성제는 은 입자에 표면 흡착되어 보호 콜로이드 역할을 하며 은 입자를 안정화시킨다.
- <31> 본 발명에서 이용된 계면 활성제는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 구체적으로 젤라틴(gelatin)과 솔비탄 모노라우레이트(sorbitan monolaurate, Tween 20) 등을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하기로는 이들을 혼합 사용하는 것이 좋다. 상기 혼합 사용 시에는 젤라틴을 증류수에 용해시킨 수용액에, 솔비탄 모노라우레이트를 젤라틴 사용량에 대하여 20 중량% ~ 50 중량% 범위로서 혼합하여 사용하는 것이 바람직한 효과를 얻을 수 있다.
- <32> 이러한 계면 활성제는 염화은 침전물에 대하여 10 중량% ~ 50 중량%, 바람직하게는 30 중량% ~ 50 중량%, 가장 바람직하기로는 약 50 중량%를 사용하는 것이 좋다. 이러한 계면활성제의 사용량이 50 중량%를 초과하는 경우에는 은 입자의 분산성은 좋으나 은 콜로이드의 제품 응용 과정에서 가공 물성이 떨어지고, 10 중량% 미만인 경우에는 분산성이 떨어지므로 상기 범위로서 사용하는 것이 바람직하다.
- <33> 다음으로 계면활성제가 용해된 은 용액에 암모니아 수용액 용액이 서서히 가해진다. 암모니아 수용액이 가해짐에 따라 흰색 염화은은 서서히 용해되었으며, 암모니아 수용액이 모두 가해졌을 때 맑은 용액이 얻어졌다.
- <34> 이러한 암모니아 수용액 용액은 염화은 침전물에 대하여 1 중량% ~ 10 중량% 사용하는 바, 상기 사용량이 1 중량% 미만이면 그 양이 너무 미미하여 본 발명의 효과 달성이 어렵고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 암모니아 특유의 악취 때문에 공업적으로 적용되는 과정에서 불편함이 발생됨으로서 가열에 의하여 착화합물 형성 과정 이후 잔류되는 암모니아 제거, 포름산과 수산화나트륨에 의한 중화조작을 고려했을 때 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- <35> 암모니아 수용액 용액에 생성된 은-암모늄 착화합물의 안정화를 위해서 수산화나트륨을 사용하는 바, 상기 수산화나트륨은 고체 분말, 수산화나트륨 수용액 형태로서 이용될 수 있다.
- <36> 이러한 수산화나트륨은 염화은 침전물에 대하여 10 중량% ~ 70 중량%, 바람직하게는 20 중량% ~ 40 중량% 범위로 사용되는 바, 상기 사용량이 10 중량% 미만이면 은 수용액의 안정화에 필요한 OH⁻ 함량이 낮으며, 70 중량%를 초과하는 경우에는 침적물이 발생되어 은 용액의 안정성이 저해되므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.
- <37> 다음으로 상기 은 수용액에, 환원제를 가함과 동시에 40 °C ~ 80 °C에서 가열하여 은 콜로이드를 형성한다.
- <38> 상기 환원제는 포름산 또는 포름산 수용액을 사용할 수 있는 바, 상기 포름산은 은 이온을 환원하여 금속 은 입자를 형성하며 용액 내에 분산시킨다. 상기 은 이온의 환원 이후 잔류되어 있는 암모늄 이온과 포름산은 중화 반응을 일으킨다. 이러한 환원제는 은 화합물과 1 : 1 ~ 1 : 10 중량비로서 혼합되며, 상기 사용량이 1 : 1 중량비 미만이면 은 콜로이드 용액의 pH가 강산성을 띠게 되어 제품으로서 적용되기 어렵고 1 : 10 중량

비를 초과하는 경우에는 은 입자가 충분히 환원되지 못하는 단점이 있다. 그러므로 환원제와 은 화합물의 질량비는 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<39> 한편, 환원제가 가해지는 속도는 종래 알려진 은 콜로이드 방법에서 매우 중요한데 이는 은 이온의 환원속도와 은 입자의 입도 분포 사이에서 밀접한 연관이 있다. 만약, 환원제가 매우 빠르게 가해질 경우 급격한 환원 반응으로 인해서 큰 은 입자가 제조되기 때문에 불안정한 은 콜로이드가 생성되기 쉬우므로 일반적으로 환원제를 24 시간 ~ 48 시간 동안 적가하고 있으며, 환원 반응을 촉진하기 위하여 가온 조작이 필수적이었다.

<40> 본 발명에서는 가온조작 및 장시간에 걸친 환원제 적가의 문제점을 수산화나트륨 첨가로서 해결하였다. 수산화나트륨이 은 수용액에서 용해될 경우 발생하는 OH⁻ 이온은 은 화합물에 안정성을 부여하여 환원 반응 속도 및 환원 시간을 대폭 감소시켰으며 환원제가 첨가된 은 수용액을 약간 가열함으로써 과잉 첨가된 암모니아 기체를 배출과 아울러 최종 제조되는 은 콜로이드의 pH를 사용목적에 적합하도록 조절할 수 있었다.

<41> 상기 환원제 첨가 후 은 용액의 가열 온도 범위는 40 ℃ ~ 80 ℃, 바람직하기로는 50 ℃ ~ 60 ℃를 유지하는 것이 좋으며, 적정 범위의 가열속도는 구체적으로 50 ℃/min ~ 200 ℃/min 범위에서 유지시키는 것이 바람직하다. 상기 온도가 40 ℃ 미만이면 암모니아 기체가 배출되는 시간과 환원 시간의 제어가 어려워지며 80 ℃를 초과하는 경우에는 급격한 온도 상승으로 인해서 콜로이드로부터 증발과 안정성 파괴 현상이 나타날 수 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<42> 도 4에서 알 수 있듯이 급격한 가열 속도는 은 수용액으로부터 염화는 석출과 함께 은 콜로이드를 파괴시킴으로써 은 콜로이드 제조 과정에서 반드시 피해야 된다.

<43> 본 발명은 상기한 포름산과 수산화나트륨의 혼합사용에 의하여 은 착화합물이 환원되는 시간은 1분 이내 구체적으로 10 ~ 20초로서, 종래의 24 시간 ~ 48 시간에 비해 대폭 감축되었으며 약간의 가열에 의한 암모니아 배출로 인해 은 환원반응은 급격하게 일어나며 완전히 종료된다. 빠른 환원제 첨가 속도로 인해서 발생할 수 있는 콜로이드 파괴 현상 및 침전물 발생은 본 발명에서 전혀 일어나지 않았다.

<44> 상기와 같이 제조된 은 콜로이드 용액은 수분산 폴리우레탄, 수분산 아크릴 등의 수용성 고분자 기질에 분산 조성물로서 다양한 산업분야에 사용될 수 있다. 즉, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 아크릴로나이트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트, 폴리에스테르 등과 상용성이 우수하며 향균 및 살균성, 연마성, 자외선 차단성, 감광성, 대전 방지성, 전자파 차폐 및 탈취성을 갖는 플라스틱 성형품, 섬유, 도료, 잉크 제조에 이용된다.

<45>

<46> 이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하겠는 바 본 발명이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<47> 제조예 1

<48> 66 중량% 농도의 질산 수용액 21.5 g에 불순물이 포함된 은 화합물 15.05 g를 침지하고 20 ℃에서 30분 동안 교반하여 은 이온 수용액을 제조하였다. 불순물이 포함된 은 화합물의 금속 이온 함량은 상기 표 1에 나타내었다. 66 중량% 농도의 질산 수용액 온도를 20 ℃로 유지한 상태에서 35 중량% 농도의 염화수소 수용액 13 g를 가하였다. 흰색의 염화은이 침전되었으며 여과 및 건조되었다.

<49> 상기에서 얻어진 염화은 분말의 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절도를 측정하였으며, 그 결과는 다음 도 3에 나타내었다.

<50> 실시예 1

<51> 상기 제조예 1에서 얻어진 염화은 분말 0.21 g를 28 중량% 농도의 암모니아 수용액 4.9978 g에 분산시키고, 수산화나트륨 0.088 g, 계면 활성제인 젤라틴과 솔비탄 모노라우레이트가 5 : 1 중량비로서 혼합된 혼합물 0.027 g을 가하여 투명 용액이 얻었다. 상기 투명 용액에, 포름산 수용액(농도 : 88 중량%) 0.1315 g를 가함과 동시에 80 ℃, 약 20초에서 가열하여 은 콜로이드 용액을 얻었다. 이때, 가열속도는 180 ℃/min이었다.

<52> 실시예 2

<53> 상기 제조예 1에서 얻어진 염화은 분말 0.18 g를 1.1318 g 증류수에 분산시키고, 28 중량% 농도의 암모니아 수용액 1.5 g, 수산화나트륨 0.065 g, 계면 활성제인 젤라틴과 솔비탄 모노라우레이트가 혼합된 5 : 1 중량비로서

혼합된 혼합물 용액을 얻었다. 투명 용액에, 포름산 수용액(농도 : 88 중량%) 24 g를 가하여 착화합물이 형성됨과 동시에 60 ℃, 약 20초에서 가열하여 은 콜로이드 용액을 얻었다. 이때, 가열속도는 120 ℃/min이었다.

<54> 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 은 콜로이드 용액과 환원하기 전 모액의 UV-VIS 스펙트럼 그래프를 다음도 2에 나타내었다.

도면의 간단한 설명

<55> 도 1은 본 발명에 따라 실시예 2에서 제시된 은 콜로이드의 제조공정을 간략하게 나타낸 것이다.

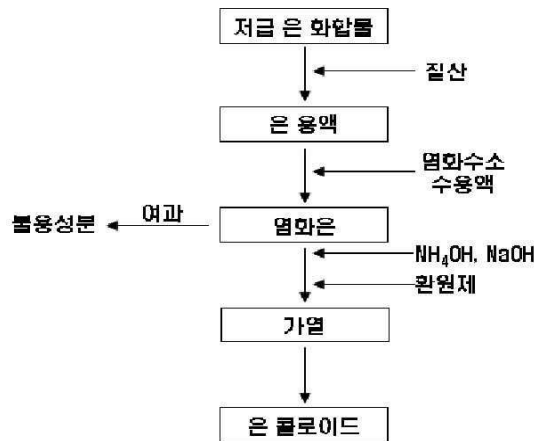
<56> 도 2는 본 발명에 따라 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 은 용액과 환원하기 전 모액의 UV-VIS 스펙트럼 그래프를 나타낸 것이다.

<57> 도 3은 참고예 1의 저급 은 화합물로부터 얻어진 염화은의 X선 회절곡선을 나타낸 것이다.

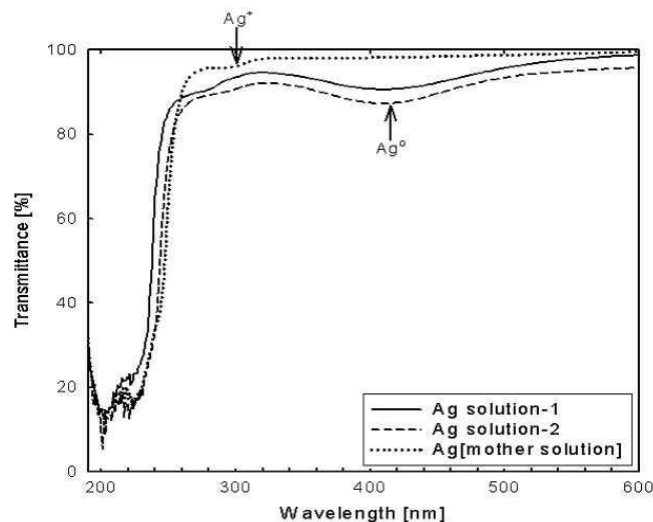
<58> 도 4는 본 발명에 따라 실시예 1에서 가열 속도(200 ℃/min 이상)를 급격하게 하였을 때 얻어지는 석출되는 염화은의 X선 회절곡선을 나타낸 것이다.

도면

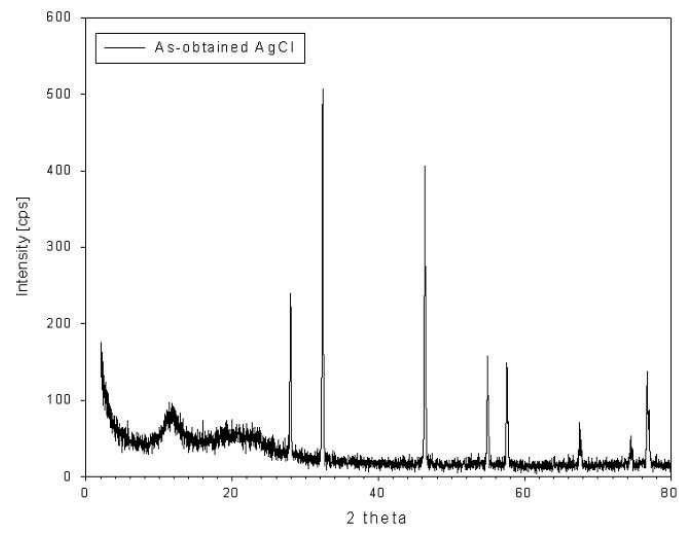
도면1



도면2



도면3



도면4

