



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0100931  
 (43) 공개일자 2012년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07F 9/50 (2006.01) C07F 9/54 (2006.01)  
 C02F 1/50 (2006.01) C02F 11/14 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7010107  
 (22) 출원일자(국제) 2010년09월08일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2012년04월19일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/063140  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/036052  
 국제공개일자 2011년03월31일  
 (30) 우선권주장  
 0904510 2009년09월22일 프랑스(FR)

(71) 출원인  
**로디아 오퍼레이션스**  
 프랑스 93306 오버빌리어스 튀 데 라 하이에 코크 40  
 (72) 발명자  
**마샬, 필립**  
 프랑스 에프-69003 리옹 튀 본느퐁 6  
**샤넝, 빈센트**  
 프랑스 에프-69006 리옹 튀 네이 7  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인무한**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **유기인 유도체 및 탈공역제로서 이들의 용도**

**(57) 요약**

본 발명은 화학식(1)의 유기인 유도체에 관한 것으로서, 여기서 n은 4 내지 20, 바람직하게는 5 내지 10이 포함되는 수이고, m은 0 내지 10의 수이고, 바람직하게는 0 및 1이고, Y는 음이온이다. 또한, 본 발명은 유기인 유도체를 제조하는 방법, 및 상기 정의된 유기인 유도체로부터 선택되는 탈공역제의 유효량을 수계 시스템에 첨가하거나 수계 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는, 수계 시스템 중에서 세균성 바이오매스의 성장을 조절하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**카렛-트론시, 스테판**

프랑스 에프-69330 메이지우 뒤 감베타 알레 비 10

**베라르, 미카엘**

프랑스 에프-69520 에비뉴 드 라 컬럼브 49

**르벨, 뤼**

프랑스 에프-69006 리옹 뒤 몰리에르 23

**필라스-베그, 아그네스**

프랑스 에프-01700 미리벨 파사주 생트 로맹 25

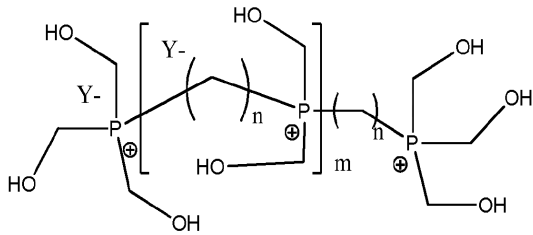
---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

화학식(1)의 유기인 유도체:

(1)



[식 중, n은 4 내지 20, 바람직하게는 5 내지 10이 포함되는 수이고,  
m은 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 1이 포함되는 수이고,  
Y는 음이온임]

**청구항 2**

제1항에 있어서,

n은 5 내지 10이 포함되는 수이고,

m은 0 또는 1이고,

Y는 클로라이드(chloride), 설페이트(sulfate), 포스페이트(phosphate) 또는 브로마이드(bromide) 음이온인 것을 특징으로 하는, 유도체.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

n은 8이고, m은 0 또는 1인 것을 특징으로 하는, 유도체.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 정의된 유기인 유도체로부터 선택되는 탈공역제의 유효량(effective amount)을, 수계 시스템(aqueous system)에 첨가하거나, 수계 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는, 수계 시스템 중에서 세균성 바이오매스(bacterial biomass)의 성장을 조절하는 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 탈공역제의 유효량은 0.001 내지 100 mg/l이 포함되는 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 탈공역제의 유효량은 0.005 내지 50 mg/l이 포함되는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 탈공역제의 유효량은 0.01 내지 30 mg/l이 포함되는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 탈공역제의 유효량은 0.1 내지 10 mg/l이 포함되는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 탈공역제의 유효량은 0.5 내지 7.5 mg/l이 포함되는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 탈공역제의 유효량은 1 내지 5 mg/l이 포함되는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 11

제4항에 있어서,

상기 탈공역제의 유효량은 수계 시스템에서 슬러지에 존재하는 고형물-건조 물질로서 표시함-의 g 당 0.1 mg 내지 100 mg이 포함되는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 탈공역제의 유효량은 수계 시스템에서 슬러지에 존재하는 고형물의 g 당 1 mg 내지 50 mg이 포함되는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 탈공역제의 유효량은 수계 시스템에서 슬러지에 존재하는 고형물의 g 당 2 mg 내지 10 mg이 포함되는 것을 특징으로 하는, 방법.

#### 청구항 14

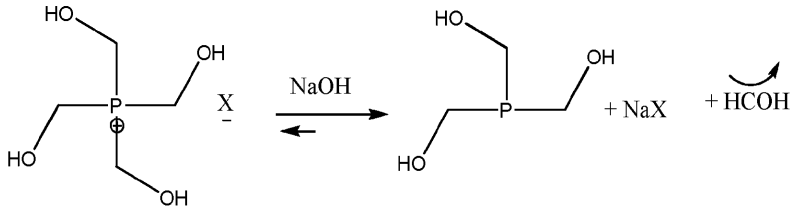
제4항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수계 시스템은 산업 또는 지방의 폐수(industrial or municipal effluents)를 처리하기 위한 폐수 처리장(waste water treatment plant)인 것을 특징으로 하는, 방법.

**청구항 15**

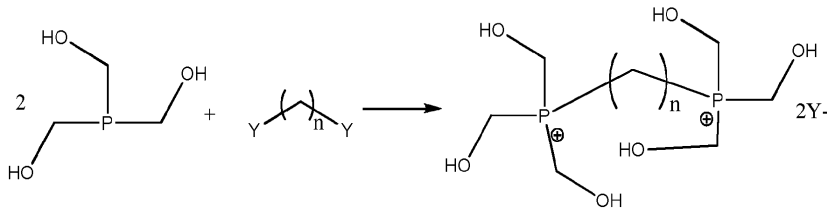
이하 단계를 포함하는, 제1항에 정의된 유기인 유도체를 제조(preparing)하는 방법:

a) 이하 반응식에 따라 포름알데히드를 제거하면서 트리히드록시메틸 포스핀(trihydroxymethyl phosphine)을 얻기 위해, 불활성 분위기 하에서 소다(soda)와 같은 강염기 상에서 테트라키스(히드로메틸)포스포늄 클로라이드(tetrakis(hydromethyl)phosphonium chloride)를 반응시키는 단계:

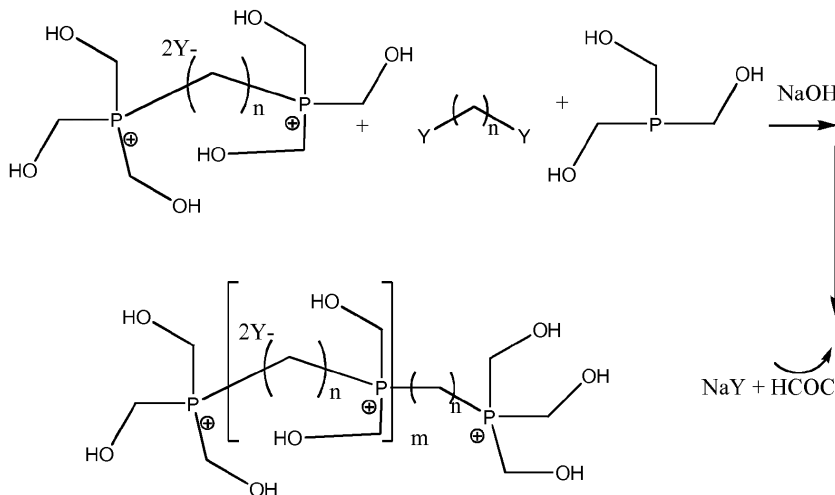


[식 중, x는 음이온임]

b) 알파(alpha), 오메가(omega), 디할로게노-알킬렌(dihalogeno-alkylene)은 실시예 a)에서 얻어진 반응 매스(reaction mass) 상에서 반응되고, 대응하는 알킬렌 디포스포늄(alkylene diphosphonium)이 얻어지는 단계:



c) 상기 반응식에 따라 포름알데히드를 제거하면서 트리(tri) 또는 폴리포스포늄(polyphosphonium)을 제공하기 위해, 단계 b)에서 얻어진 알킬렌 디포스포늄이 과량의 디할로게노 알킬렌 및 과량의 트리히드록시메틸 포스핀 상에서 선택적으로 반응하는 단계:



[식 중, X, Y, n 및 m은 상기 식(1)에서 제공된 의미를 가짐]

**명세서**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 유기인 유도체, 유기인 유도체의 제조방법 및 탈공역제로서 유기인 유도체의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 수계 시스템(aqueous systems), 특히 폐수 처리장(waste water treatment plant)에서 세균성 박테리아(bacterial biomass)를 조절하는 범위내에서 사용하기 위한 탈공역제, 및 이들 탈공역제의 용도 및 이들 탈공역제를 사용하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 분자(molecule)의 탈공역 활성화도(uncoupling activity)는, 유기 분자의 생물학적 분해(biological degradation)에 의해 세균 세포(bacterial cell)의 정제 활성화도(purifying activity)를 유지시키면서 폐수(waste water)의 바이오매스 생산을 감소시키기 위해 세균 세포 에너지론(bacterial cell energetics)에서 작용하는 것으로 이루어져 있다. 세포의 호흡에 포함된 생화학 및 메카니즘(mechanism)의 세부사항(detail)은, 예를 들어 발행물 <Biochemistry> 3<sup>rd</sup> edition(저자: Lubert Stryer, 편집자: W. H. Freeman & Company, 뉴욕, 미국(USA), 1998) 및 또한 발행물 <General Microbiology> 3<sup>rd</sup> edition(저자: Roger Y. Stanier, Michael Doudoroff 및 Edward A. Adelberg, 편집자: Macmillan, 1971) 에 기재되어 있다.

[0003] 세균 성장(bacterial growth)에 대한 분자의 탈공역 활성화도는 세균의 에너지론(bacterial energetics)의 불균형(unbalance)에 의해 유도되는 산소의 소비 과잉(overconsumption)에 의해 결국 나타난다(expressed).

[0004] 분자의 이러한 탈공역 활성화도는, 활성 슬러지(activated sludges)의 생성의 근원(source)에서 현저한 감소를 가능하게 하는 경우에, 프랑스 약어(French abbreviation) STEP 에 의해 이후에 지정된 폐수 처리장(waste water treatment plant)에서의 적용에 관심 받았다.

[0005] 폐수(waste waters)의 처리에 있어서, 바이오매스의 생산 및 이에 따른 활성 슬러지(activated sludges)는 폐수에서의 영양소(nutrients)의 소비(consumption)에서 비롯된다. 호흡 과정(respiratory process)에 의해, 영양소는 산화되고, 이는 세포 분열(cell division)의 범위 내의 미생물에 의해 사용될 수 있는 에너지를 방출한다. 이제, 영양소의 소비는 산화적 인산화(oxidative phosphorylation)의 현상(phenomenon)에 의한 세균성 멤브레인(bacterial membrane)에서의 양성자(proton)의 흐름(flow)을 유도한다; 이러한 흐름은 ADP + P 로부터 ATP (아데노신 3 인산, Adenosine TriPhosphate)의 합성을 가능하게 하는 스스로 양성자 펌프를 작동하는 양성자 기울기(proton gradient)를 확립할 것이다. ATP 는 세포 과정(cell processes) 동안(세포 분열 포함)에 세포에 에너지를 제공한다.

[0006] 만약 이러한 에너지 방출을 방지할 수 있다면, 이는 에너지 생산의 저해에 의해 바이오매스 생산의 감소로 이어질 수 있다. 탈공역(uncoupling)은 ATP 의 형태에서 에너지 공급(energy supplies)의 형성(formation)의 저해와 일치한다. 탈공역제는, CO<sub>2</sub> 로 산화되는 탄소의 비율을 증가시키면서 탄소의 연소(combustion)의 효과적인 수율(energetic yield)을 감소시킨다. 따라서, 탈공역은 더 적은 바이오매스의 생산(less production of biomass) 및 산소의 더 많은 소비(greater consumption of oxygen)로 나타난다.

[0007] 폐수 처리(wastewater treatment) 동안에 생산된 세균의 바이오매스(bacterial biomass)는 제거하는데 비용이 비싸고, 따라서 바이오매스의 감소는 제거 비용의 감소로 이어진다.

**발명의 내용**

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명의 목적은, 근원(source), 즉 도시의 폐수 처리장(urban waste water treatment plants)의 공기 공급조(aeration tanks)에서 생물학적 슬러지(biological sludges)의 생산의 효율성이 적어도 30 % 까지 감소되는 것으로 측정되는 탈공역 분자(uncoupling molecules)를 제안하는 것이다.

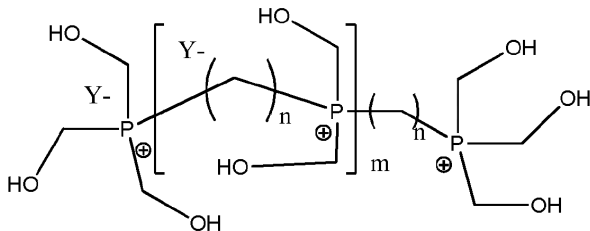
[0009] 본 발명의 또 다른 목적은, 효율성(efficiency)이 참조 분자(reference) THPS(테트라키스 히드록시메틸 포스포늄, Tetrakis Hydroxymethyl Phosphonium)의 효율성과 실질적으로 동등하거나 또는 보다 높은 탈공역 분자를 제안하는 것이고, 생물학적 슬러지 생성의 감소에 대한 효율성은 특허 출원 WO 2004/113236에 기재되어 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은, 무생물적 및 생물적 분해성(abiogenic and biogenic degradability)이 THPS 가 없는 것보다 덜 빠른, THPS에 대체가능한 탈공역 분자(alternative uncoupling molecules)를 제안하는 것이지만, 상기 분자는 환경적인 문제(environment issues)가 제기될 수 있는 비-분해성(non-degradable)이다.

[0011] 마지막으로, 본 발명의 또 다른 목적은, 독물학상(toxicological) 및 환경 독성학상 프로파일(ecotoxicological profile)은 만족스럽고, 이후에 STEP 에서의 용도에 적절한 탈공역 분자를 제안하는 것이다.

[0012] 이들 목적 및 그 밖의 것은, 이하 화학식(1)의 유기인 유도체와 관련되는 본 발명에 의해 달성된다:

(1)



[0013]

[0014] 여기서, n은 4 내지 20, 바람직하게는 5 내지 10이 포함되는 수이고,

[0015] m은 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 1이 포함되는 수이고,

[0016] Y는 음이온, 바람직하게는 클로라이드(chloride), 설페이트(sulfate), 포스페이트(phosphate) 또는 브로마이드(bromide) 음이온이다.

[0017] 본 발명의 바람직한 화합물에 있어서, n은 5 내지 10이 포함되고,

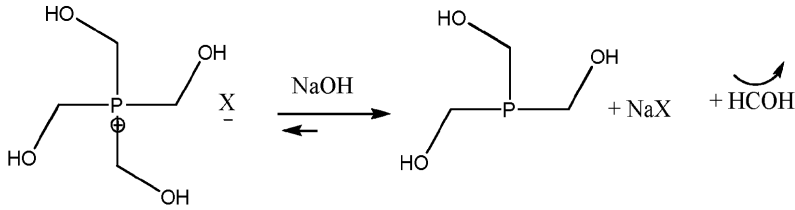
[0018] m은 0 또는 1이고, Y는 클로라이드, 설페이트, 포스페이트 또는 브로마이드 음이온이다.

[0019] 본 발명의 더욱 바람직한 화합물에 있어서, n은 8이고,

[0020] m은 0 또는 1이다.

[0021] 또한, 본 발명은 이하 단계를 따르는 것을 포함하는, 상기 정의된 유기인 유도체를 제조하는 방법에 관한 것이다:

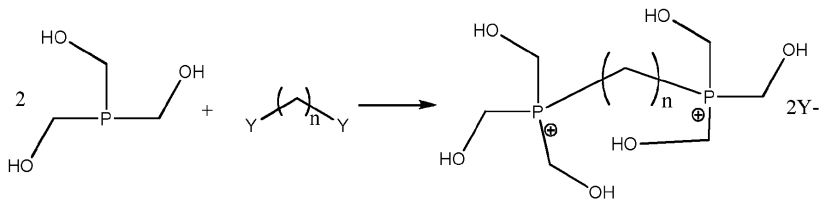
[0022] a) 이하 반응식에 따라 포름알데히드를 제거하면서 트리수히드록시메틸 포스핀(trishydroxymethyl phosphine)을 얻기 위해, 불활성 분위기 하에서 소다와 같은 강염기 상에서 테트라키스(히드로메틸)포스포늄 클로라이드(tetrakis(hydromethyl)phosphonium chloride)를 반응시키는 단계:



[0023]

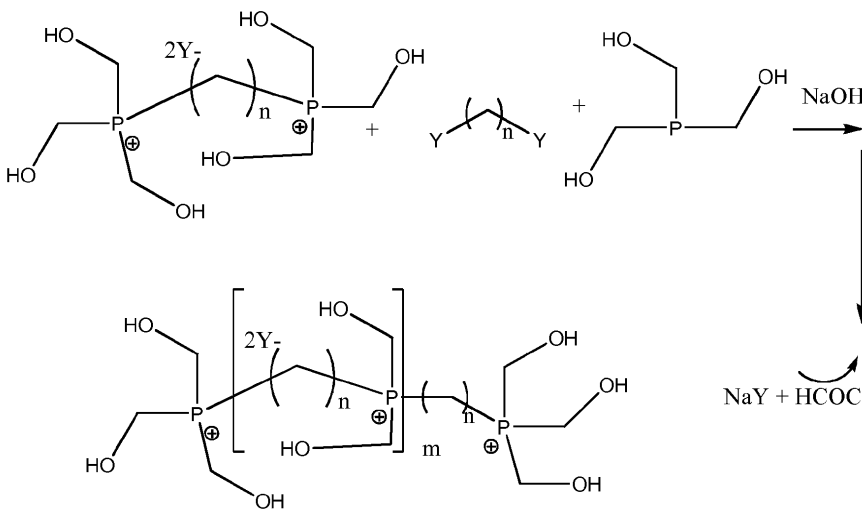
[0024] 여기서, x는 음이온이고;

[0025] b) 알파, 오메가, 디할로게노-알킬렌(dihalogeno-alkylene)은 실시예 a)에서 얻어진 반응 매스(reaction mass) 상에서 반응되고, 대응하는 알킬렌 디포스포늄이 얻어지는 단계:



[0026]

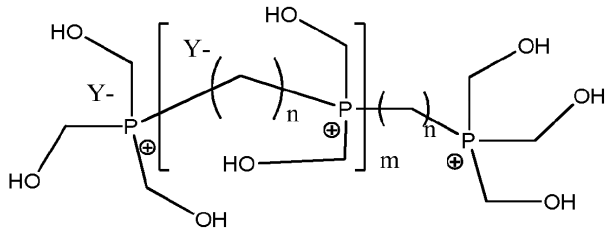
[0027] c) 상기 반응식에 따라 포름알데히드를 제거하면서 트리 또는 폴리포스포늄을 제공하기 위해, 단계 b)에서 얻어진 알킬렌 디포스포늄이 과량의 디할로게노 알킬렌 및 과량의 트리수히드록시메틸 포스핀 상에서 반응하는 단계:



[0028]

[0029] 여기서, X, Y, n 및 m은 상기 식(1)에서 제공된 의미를 갖는다.

[0030] 또한, 본 발명은 이하 화학식(1)의 유기인 유도체로부터 선택되는 탈공역제의 유효량을 수계 시스템에 첨가하거나 수계 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는, 수계 시스템 중에서 세균성 바이오매스의 성장을 조절하는 방법에 관한 것이다:



[0031]

[0032] 여기서, n은 4 내지 20, 바람직하게는 5 내지 10이 포함되는 수이고,

[0033] m은 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 1이 포함되는 수이고,

[0034] Y는 바람직하게는 클로라이드, 설페이트, 포스페이트, 아세테이트 및 브로마이드 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다.

[0035] 더욱 바람직하게 n은 8이고, m은 0 또는 1이다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 유기인 유도체로부터 선택되는 탈공역제의 유효량을 수계 시스템에 첨가하거나, 수계 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는, 수계 시스템 중에서 세균성 바이오매스의 성장을 조절하는 방법에 관한 것이다.

[0037] 수계 시스템에 첨가되는 유기인 유도체의 유효량은 100 mg/l까지, 예를 들면 50 mg/l까지, 예컨대 30 mg/l까지 나타낼 수 있다. 바람직하게는, 수계 시스템에 첨가되는 유기인 유도체의 유효량은 0.0001 mg/l 내지 100 mg/l, 0.005 mg/l 내지 50 mg/l, 예를 들면 0.01 mg/l 내지 30 mg/l, 예컨대 0.05 mg/l 내지 10 mg/l로 나타낸다. 더욱 바람직하게는, 유기인 유도체의 유효량은 0.1 내지 10 mg/l, 예를 들면 0.5 mg/l 내지 7.5 mg/l, 예컨대 1 내지 5 mg/l로 나타낸다.

[0038] 탈공역제는 폐수의 처리에서 통상적으로 사용되는 하나 이상의 하기의 화합물질로 제형화될 수 있다 (formulated):

[0039] 계면활성제(surfactant);

[0040] 거품억제제(anti-foam agent);

[0041] 스케일 저해제(scale inhibitor);

[0042] 부식 억제제(corrosion inhibitor);

[0043] 바이오사이드(biocide);

[0044] 응집제(flocculant);

[0045] 에이전트 퍼실리테이팅 솔리드(agent facilitating solids)/물 분리(water separation); 및

[0046] 분산제(dispersant).

[0047] 바람직하게, 수계 시스템은, 산업 또는 지방의 폐수(industrial or municipal effluents)를 처리하는데 사용되는 폐수 처리장이다. 이러한 설치는 유기 오염물질(organic pollutants)을 소비(consuming)하고, 재사용하거나 또는 환경으로 버리기에 적절한 물을 만들기 위해, 무산소, 유산소 과정(예를 들어 탈질소 반응(denitrification))에서 미생물을 사용함으로써, 산업 공정(industrial processes)(예를 들어, 종이 생산(paper production), 식품 산업(food industry), 화학 공업(chemical industry)) 및/또는 주거(dwelling) 및 기관의 건물(institutional buildings) 및 유사한 설치로부터의 폐수를 회복시킨다(recover).

- [0048] 따라서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 탈공역제의 유효량을 수계 시스템에 첨가하거나 수계 시스템과 접촉시키는 것을 포함하는, 수계 시스템 중에서 세균성 바이오매스의 성장을 조절하는 방법을 제공한다.
- [0049] 바람직한 실시형태에 있어서, 본 발명은 수계 시스템에서 세균성 바이오매스의 성장을 조절하는 방법을 제공하고, 상기 방법은 상기 정의된 바와 같은 탈공역제의 유효량을 세균성 바이오매스와 직접적으로 접촉시키는 것을 포함한다. 이러한 방법을 채용하기 위해서, 제한 시간 내에 활성 슬러지의 최대 체적을 탈공역제와 접촉시켜 이후부터 최대 효율성을 얻는 것이 권장된다(it is recommended to put within a limited time a maximum volume of activated sludge into contact with the uncoupling agent so as to obtain optimum efficiency from the latter).
- [0050] 따라서, 실험실에서 생물학적 파일럿 테스트(biological pilot tests)에 대해서, 세균성 바이오매스와 수중 탈공역제의 직접적인 접촉은 "즉각적인 투여량(instantaneous dosage)" 또는 순간 혼합(flash mixing)으로 불리는 "즉각적인 혼합(instantaneous mixing)"의 표현으로 표기되었다.
- [0051] 탈공역제가 단순히 슬러지를 함유하는 바이오리액터에 직접 첨가되면, 탈공역제가 바이오리액터 내에 존재하는 다른 물질과 상호 작용할 수 있고, 유기인 유도체의 작용(action)이 실질적으로 감소되기 때문에, 탈공역제의 효율성은 실질적으로 감소된다는 것을 발견했다.
- [0052] 게다가, 상기 유기인 유도체의 유효량은 수계 시스템에서 슬러지(건조 물질(dry materials)로서 나타냄)에 존재하는 고형물(solids)의 g 당 0.1 내지 100 mg, 바람직하게 0.5 내지 100 mg/g, 예를 들어 1 내지 50 mg/g, 예컨대 2 내지 10 mg/g 을 나타낼 수 있다.
- [0053] 이하 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지 않고, 본 발명을 설명한다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0054] **실시예 1**
- [0055] **단계 a) 트리시히드록시메틸 포스핀 용액의 합성**
- [0056] 질소 분위기 하에서 미리 불활성화된, 감압 증류를 위해 구비된 완전 혼합 리액터(perfectly stirred reactor)에 80% THPC (tetrakis(hydromethyl)phosphonium chloride)을 적정하고, THPC (0.63 mol) 150 g을 함유하는 용액을 적재하고;
- [0057] 상기 혼합물을 5-15°C까지 냉각하고;
- [0058] 온도를 5 내지 15°C로 조절하면서, 8% 소다 용액 385 g을 3시간 내에 붓고;
- [0059] 모두 붓고나서, 반응 혼합물을 10°C에서 12시간 동안 유지시키고;
- [0060] 형성된 포름알데히드를 15 내지 30°C의 온도, < 10mbars의 압력에서 물/포름알데히드 혼합물의 증류에 의해 제거하고;
- [0061] 에탄올 970 g을 첨가하고, 포름알데히드를 사용하기 위해 동일한 조건 하에서 증류를 행하고;
- [0062] NaCl의 침전을 관찰하고, 증류 후 반응 매스(reaction mass)를 분석했다:
- [0063] 분석: THP 93.5%/ THPO 3%/ THPC 3.5%

[0064] **실시예 2:**

[0065] **단계 b) 및 c): 포스포늄의 합성(n=8, m=0 또는 1인, 식(1))**

[0066] 실시예 1에서 제조된 반응 매스를 미리 불활성화된, 감압 증류를 위해 구비된 완전 혼합 리액터(perfectly stirred reactor)에 도입했다.

[0067] 온도를 45 내지 55°C로 조절하면서, 1,8-디-아이오독탄(1,8-di-iodoctane) 111.8 g을 30분 내에 부었다.

[0068] 반응 매체(reaction medium)는 두개의 상을 갖고(biphasic), 염의 침전이 발견되었다(NaI/NaCl).

[0069] 50°C에서 50시간 동안 유지시킨 후, 반응 매체를 여과하고, 얻어진 생성물은 665 g의 매스로부터 추출된 연황색의 맑은 용액이고, 이하 NMR 분석(핵 자기 공명)을 행했다:

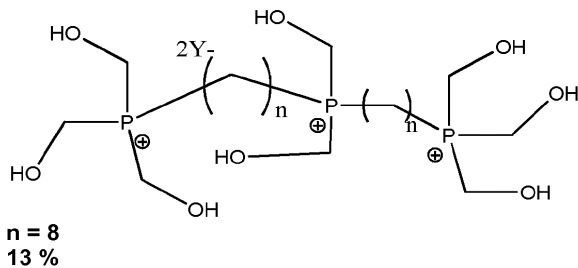
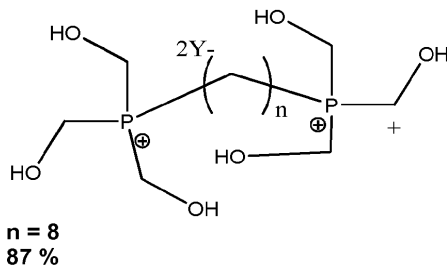
[0070] <sup>31</sup>P NMR analysis

[0071] 3% THPO

[0072] 3% THP

[0073] 14% THPC

[0074] 디-포스포늄 및 트리-포스포늄의 이하 물 조성에 따라 78% 포스포늄 유도체:



[0075]

[0076] **실시예 3:**

[0077] **단계 a) 트리스히드록시메틸 포스포늄 용액의 합성**

[0078] 질소 분위기 하에서 미리 불활성화된, 감압 증류를 위해 구비된 완전 혼합 리액터(perfectly stirred reactor)에 80% THPC (tetrakis(hydromethyl)phosphonium chloride)을 THPC (0.42 mol)와 물 (50 g)으로 적절한 용액을 적재하고;

[0079] 상기 혼합물을 5-15°C까지 냉각하고;

[0080] 온도를 5 내지 15°C로 조절하면서, 8% 소다 NaOH 용액 228 g을 3시간 내에 붓고;

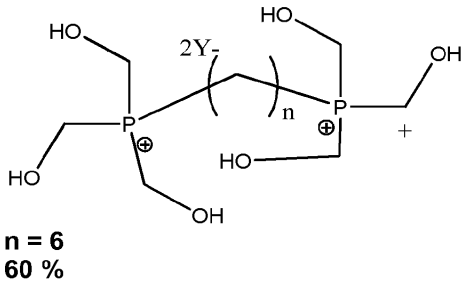
[0081] 모두 붓고나서, 10°C에서 12시간 동안 유지시키고;

[0082] 형성된 포름알데히드를 15 내지 30°C의 온도, 10 mbars 이하의 압력에서 물/포름알데히드 혼합물의 증류에 의해 제거하고;

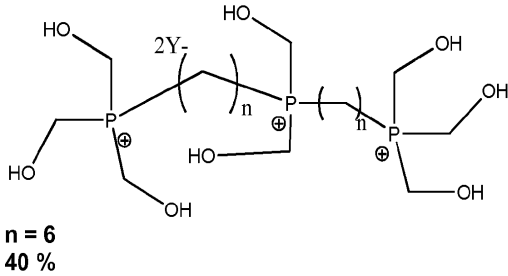
[0083] 에탄올 786 g을 첨가하고, 포름알데히드를 사용하기 위해 동일한 조건 하에서 반응 혼합물을 증류하고;

- [0084] NaCl의 침전을 관찰했다.
- [0085] **실시예 4:**
- [0086] **단계 b) 및 c): 포스포늄의 합성(n=6, m=0 또는 1인, 식(1))**
- [0087] 실시예 3에서 제조된 반응 매스를 미리 불활성화되고 45 내지 55°C의 온도로 조절된, 감압 증류를 위해 구비된 완전 혼합 리액터(perfectly stirred reactor)에 도입하고;
- [0088] 1,6-디아이오도헥산(1,6-diiodohehexane) 111.8 g을 30분 내에 붓고, 온도를 45 내지 55°C로 조절했다;
- [0089] 얻어진 반응 매체는 두개의 상을 갖고(biphasic), 염의 침전이 발견되었다(NaI/NaCl);
- [0090] 반응 혼합물의 온도는 15% THPC의 존재하에 50°C에서 30시간 동안 유지되었다;
- [0091] 10°C의 온도에서, 8% NaOH 30 g을 첨가하고;
- [0092] 온도를 40°C로 설정했다;
- [0093] 1,6-디아이오도헥산(1,6-diiodohehexane) 14.5 g을 붓고;
- [0094] 반응 혼합물을 50°C에서 12시간 동안 유지시켰다;
- [0095] 반응 혼합물을 10°C까지 냉각한 후, 공극률 3의 프리트(frit) 상에 여과시켰다;
- [0096] 형성된 포름알데히드를 15 내지 30°C의 온도, < 10 mbars의 압력에서 물/포름알데히드 혼합물의 증류에 의해 제거하고;
- [0097] 에탄올 400 g을 첨가하고, 포름알데히드를 사용하기 위해 동일한 조건 하에서 증류하고;
- [0098] 10°C의 온도에서, 8% NaOH 15 g을 첨가하고;
- [0099] 온도를 40%로 설정했다;
- [0100] 반응 혼합물을 50°C에서 12시간 동안 유지시키면서, 1,6-디아이오도헥산(1,6-diiodohehexane) 10 g을 붓고;
- [0101] 반응 매체를 10°C까지 냉각한 후, 공극률 3의 프리트(frit) 상에 여과시켰다;
- [0102] 형성된 포름알데히드를 15 내지 30°C의 온도, < 10 mbars의 압력에서 물/포름알데히드 혼합물의 증류에 의해 제거하고; 그 후, 포름알데히드를 사용하기 위해, 물 350 g을 첨가하고, 동일한 조건 하에서 증류했다;
- [0103] 얻어진 생성물은, 매스 327.7 g로부터 빼낸(drawn off) 연황색 맑은 용액이었다;
- [0104] 빼낸(drawn-off) 수상(aqueous phase)을 에틸 아세테이트(AcOEt 350 g)로 세정하고;
- [0105] 세정된 수상(aqueous phase)을 회전식 증발기에서 탈용매화(desolvate)했다;
- [0106] 연황색의 맑은 용액 284 g이 얻어졌고, 이하 핵 자기 공명(nuclear magnetic resonance) 분석을 행했다:
- [0107] <sup>31</sup>P NMR 분석
- [0108] 1.6% THPO
- [0109] 3% THPC

[0110] 조성의 95% 포스포늄 유도체:



[0111]



[0112]

[0113] **실시예 5**

[0114] **oxytop® 스크리닝 시험(screening test)으로 유기인 유도체에 의한 활성 슬러지 감소의 측정**

[0115] 호흡 측정학(respirometry)으로 탈공역 화학 제제에 의해 슬러지 생성의 감소를 평가하기 위해(탈공역제의 효과의 고유의 특징인 산소 소비 과잉을 측정하기 위해), oxytop® 시험 기술은 특히 탈공역제에 민감한 세균성 균주가 함유되는 합성 배지가 사용된다. 이러한 모델의 세균성 균주(model bacterial strain)(일명 균주 *Schinella granuli*)는 후에 공기 공급조로부 분리되기 때문에, 특히 STEP의 활성 슬러지의 대표(representative)이다.

[0116] 사용되는 방법 및 장치는 참조로서 인용된 WO 2004/113236의 실시예 3에 개시되어 있다. 균주 *Schinella granuli*는 이러한 방법론으로(활성 슬러지가 사용된 WO 2004/113236의 실시예 3과 다름) 접종원으로서 사용되었다.

[0117] 스크리닝 시험에서 얻어진 결과를 이하 표 1에 나타냈다. 이들을 대조군(control)(임의의 탈공역제를 포함하지 않는 것)에 대해 상대적인 탈공역 퍼센트로서 나타냈다. 이는 0.05 mg/l에서 Ex2에 대한 것을 나타내고, 임의의 탈공역제를 포함하지 않는 대조군에 대해 상대적으로 18%의 산소 소비 과잉을 갖는다. THPS (tetrakis(hydromethyl)phosphonium sulfate)는 oxytop® 호흡 측정학 시험에서 3 ppm의 농도 시, 16 ± 8 %의 탈공역 효과를 발생시키고, 탈공역 요소(uncoupling factor)에 관해서 THPS의 95% 신뢰 구간(confidence interval)은 [10-22]이고, 그 값은 26 Oxytop® 시험에서 얻어진 결과로부터 산출된다.

표 1

생성물	ppm 농도							
	0.05	0.1	0.5	1	2	3	4	5
Ex. 2	18%	12%- 16%	15%- 8%- 14%	15%- 16%- 15%	10%- 9%	-	-	-
THPS						16±8 %		

[0118]

[0119] 이들 유도체가 우수한 효율성을 나타내는 약간 좁은 농도 범위는 실시예 2에서 합성된 포스포늄 유도체에서 관찰된다.

[0120] 이러한 농도 범위는 종종 낮은 농도에서 디커플링 효과(decoupling effect)의 활성화, 그 후 약한 억제(slight inhibition)를 보여주고, 그 후 5ppm(농도율(rated concentration)) 근처에서 독성 효과(toxicity)가 얻어진다.

[0121] 탈공역 효과(Uncoupling effect)는 THPS (16 ± 8 %, THPS 3 ppm으로 26 Oxitop®)

시험에서 얻어진 평균값)로 얻어진 것과 동일한 자릿수(order of magnitude)로 관찰된다. 실시예 2의 트리포스포늄 및 디포스포늄의 혼합물은 0.1 내지 2 ppm이 포함되는 상대적으로 낮은 농도에서 반복가능하고 현저한 탈공역 효과를 제공한다. 최대 농도는 15%의 효과를 갖는 1ppm에 위치하는 것으로 보인다.

[0122] **실시예 6**

[0123] Chemostat®

생물학적 파일럿(biological pilot)에서 유기인 유도체에 의해 활성화된 슬러지의 감소 측정.

[0124] Ex2의 분자(상기 실시예 2)로 처리되는 합성 폐수를 계속적으로 공급하는 생물학적 파일럿에 대한 시험은(Tests on biological pilots continuously fed with synthetic effluent dealt with the molecule of Ex2), 슬러지 생성의 감소에 현저한 탈공역 효과를 보여준다. 생물학적 파일럿은 체적이 5리터이고, 계속적으로 공기가 통하고; 약 7일된 슬러지를 얻기 위해서 이후에 퍼지(purge)를 매일(주말 제외) 제조했다. 생물학적 파일럿에 St-Fons (프랑스)의 도심 STEP의 활성화된 슬러지를 뿌렸다. 슬러지의 짧은 순화 기간 후에, 분자 Ex2로의 처리는 참조로서 인용된 WO 2004/113236의 실시예 1에 개시된 순간 혼합법(flash mixing method)에 따라 행해진다.

[0125] 3개월 지속되는 순간 혼합법(flash mixing method)에 다른 탈공역 생성물이 주입되는 총 기간 동안, 실험은 이하 결과를 얻었다.

표 2

처리	슬러지 생성의 감소	성장률 (제거된 COD의 MLSS/g 의 g)	성장률의 감소
대조군 (미처리)	/	0.188	/
THPS 2.9 ppm	13.6%	0.171	9.0%
화합물 Ex2, 1.1 ppm	14.9%	0.182	3.2%
화합물 Ex2, 2.3 ppm	20.2%	0.160	14.9%

[0126]

[0127]

특히 2.3 ppm에서, 슬러지 생성의 감소에 대한 화합물 Ex2의 우수한 효율성은 미처리된 대조군과 비교하여 20% 보다 약간 초과하는 감소가 관찰되었다.

[0128]

이번에는 이하 EX21 및 EX22a라고 지정되는, 상기 실시예 2의 화합물 Ex2의 2개의 다른 그레이드(grades)를 사용한 추가 실험은 1개월 주입(injection) 기간에 걸쳐 이하 결과를 얻었다:

표 3

처리	슬러지 생성의 감소	성장률 (제거된 COD의 MLSS/g 의 g)	성장률의 감소
대조군 (미처리)	/	0.174	/
화합물 Ex21, 2.3 ppm	37.4%	0.113	35.1%
화합물 Ex22, 2.3 ppm	24.3%	0.135	22.5%
화합물 Ex22, 5.7 ppm	27.6%	0.129	26.0%

[0129]

[0130]

화합물 EX22는 슬러지 생성의 감소 27.6%, 성장률의 감소 26%로 우수한 효율성을 나타냈다(이 농도에서 슬러지의 정제능(purifying capacity)이 변화되지 않았음을 확인함).