



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월04일
(11) 등록번호 10-1325236
(24) 등록일자 2013년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 407/00 (2006.01) C07C 409/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7006098
(22) 출원일자(국제) 2006년09월13일
심사청구일자 2011년08월19일
(85) 번역문제출일자 2008년03월12일
(65) 공개번호 10-2008-0049738
(43) 공개일자 2008년06월04일
(86) 국제출원번호 PCT/FI2006/000303
(87) 국제공개번호 WO 2007/031596
국제공개일자 2007년03월22일
(30) 우선권주장
20050913 2005년09월13일 핀란드(FI)
(56) 선행기술조사문헌
US6211237 B1
US20040035537 A1
US6284793 B1

(73) 특허권자
케미라 오와이제이
핀란드, 헬싱키 00180, 포크카란카투 3
(72) 발명자
악셀라 레이조
핀란드 에프아이-02360 에스푸 소우칸 란탄티에 8
씨 27
렌탈 일카
핀란드 에프아이-02300 에스푸 푸룬바르시 4 비
(74) 대리인
박장원

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 강태현

(54) 발명의 명칭 **과산화산의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 과포름산을 함유하는 제1 과산화산과 제2 과산화산을 함유하는 용액의 제조 방법에 관한 것으로서, 포름산을 함유하는 제1 카르복실산, 제2 카르복실산 및 과산화수소를 함유하는 카르복실산 용액을 형성하고, 상기 포름산의 양은 제2 카르복실산의 양의 0.5~20 중량%이고, 상기 성분들을 반응시켜 과포름산과 상기 제2 과산화산을 함유하는 용액을 형성하는 것을 포함하고, 상기 과산화산의 양은 5 중량% 이상인 것인 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 과포름산과 상기 제2 과산화산을 함유하는 저장 가능한 용액에 관한 것이다. 이 용액은 미생물을 억제하기 위한 살균제로서 이용될 수 있다.

특허청구의 범위**청구항 1**

과포름산을 포함하는 제1 과산화산과 제2 과산화산을 포함하는 용액의 제조 방법에 있어서, 포름산을 포함하는 제1 카르복실산, 제2 카르복실산 및 과산화수소를 포함하는 카르복실산 용액을 형성하고, 상기 포름산의 양은 제2 카르복실산의 양의 0.5~20 중량%이며, 상기 카르복실산 용액 중의 카르복실산 대 과산화수소의 몰비는 0.5:1~8:1이고, 상기 성분들을 반응시켜 과포름산과 상기 제2 과산화산을 포함하는 용액을 형성하는 것을 포함하고, 상기 과산화산의 양은 5 중량% 이상인 것인 과포름산을 포함하는 제1 과산화산과 제2 과산화산을 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 형성된 용액 중의 과산화산의 양은 5~20 중량%인 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 카르복실산 용액 중의 카르복실산 대 과산화수소의 몰비는 0.7:1~2:1의 범위인 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 형성된 용액은 포름산, 제2 카르복실산 및 과산화수소를 더 포함하는 평형 상태 용액인 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 평형 상태 용액 중의 포름산과 과포름산의 양은 2~20 중량%인 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제2 카르복실산은 아세트산, 프로피온산, 프탈산, 옥살산, 말산, 말레산 또는 푸마르산이나 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 제2 과산화산은 과아세트산, 과프로피온산, 과산화프탈산, 과산화옥살산, 과산화말산, 과산화말레산 또는 과산화푸마르산이나 이들의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 촉매가 상기 형성된 용액 중에 도입되는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 촉매는 무기산을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 촉매는 유기산을 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 형성된 용액 중에 안정화제가 도입되는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 안정화제는 포스포네이트 또는 피리딘카르복실산 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

과포름산을 포함하는 제1 과산화산, 제2 과산화산, 포름산을 포함하는 제1 카르복실산, 제2 카르복실산 및 과산화수소를 포함하고, 포름산과 과포름산의 양은 제2 카르복실산 및 제2 과산화산의 총량에 대하여 0.5~20 중량%이며, 상기 과산화산과 카르복실산 대 과산화수소의 몰비는 0.5:1~8:1이고, 과산화산의 양은 5 중량% 이상인 것

인 저장 가능한 용액.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 용액 중의 과산화산의 양은 5~20 중량%인 것인 용액.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 과산화산과 카르복실산 대 과산화수소의 몰비는 0.7:1~2:1인 것인 용액.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 용액은 평형 상태 용액인 것인 용액.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 용액 중의 포름산과 과포름산의 양은 2~20 중량%인 것인 용액.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 제2 카르복실산은 아세트산, 프로피온산, 프탈산, 옥살산, 말산, 말레산 또는 푸마르산 이나 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 제2 과산화산은 과아세트산, 과프로피온산, 과산화프탈산, 과산화옥살산, 과산화말산, 과산화말레산 또는 과산화푸마르산이나 이들의 혼합물을 포함하는 것인 용액.

청구항 18

제12항에 있어서, 안정화제를 더 포함하는 것인 용액.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 안정화제는 포스포네이트 또는 피리딘카르복실산 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 용액.

청구항 20

제12항에 있어서, 상기 용액은 미생물 억제용 살균제인 것인 용액.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 용액은 온실 살균용 또는 오수 살균용 또는 초지기 표면에서의 미생물 성장 억제용인 것인 용액.

청구항 22

제8항에 있어서, 상기 무기산은 황산 또는 염산이나 이들의 혼합물인 것인 방법.

청구항 23

제9항에 있어서, 상기 유기산은 포름산인 것인 방법.

청구항 24

제11항에 있어서, 상기 포스포네이트는 1-히드록시에틸렌-1,1-디포스폰산인 것인 방법.

청구항 25

제11항에 있어서, 상기 피리딘카르복실산은 디피콜린산인 것인 방법.

청구항 26

제19항에 있어서, 상기 포스포네이트는 1-히드록시에틸렌-1,1-디포스폰산인 것인 용액.

청구항 27

제19항에 있어서, 상기 피리딘카르복실산은 디피콜린산인 것인 용액.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 비교적 진한 저장 가능한 과포름산 (performic acid) 함유 과산화산 용액의 제조에 관한 것이다. 본 발명은 또한 비교적 진한 저장 가능한 과산화산 용액 및 이 용액의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 과산화수소는 정균성 (靜菌性)이 있는 다소 유효한 살균제로서 알려져 있다. 이것은 하수(下水) 등의 살균에 이용된다. 과산화수소의 금속 이온과의 반응성 (펜톤 반응)을 이용하는 것은 살균에 있어서 과산화수소의 가장 강력한 용도이다. 살균에 있어 과산화수소를 활성화하기 위하여 이용 가능한 또 하나의 방법은 UV 조사(照射)이다. 펜톤 반응과 UV 조사는 모두 반응 매질에 대하여 히드록실 라디칼을 생성한다. 그러나, 대부분의 미생물에 대하여 과산화수소의 살균력은 충분하지 않다.

[0003] 과아세트산 (PAA)은 통상의 대부분의 세균에 대하여 세균 성장을 신속하게 감소시켜주는 유효한 살균제로서 알려져 있다. 이것은 낙농 산업 설비의 멸균에 사용된다. 더욱이, PAA는 펄프 및 제지 산업에 있어서 공정 용수 중의 미생물의 성장을 억제하는 데에 사용된다. 그 밖에, 과아세트산은 탈리그닌화 (delignification)와 과산화물 표백 단계 후의 크라프트 펄프의 후표백에 사용된다.

[0004] 과아세트산은 통상 아세트산과 과산화수소 사이의 평형 반응을 통하여 제조되며, 다음 식과 같이 평형 상태 용액을 생성한다.

[0005] 아세트산 + 과산화수소 ↔ 과아세트산 + 물

[0006] 이 반응은 황산 등의 강한 무기산에 의하여 촉매될 경우에만 일어난다.

[0007] 상기 과아세트산의 평형 상태 용액은 예컨대 공업 용수, 온실, 낙농 산업 등에 있어서 살균제로서 사용된다.

[0008] 유사한 평형 반응은 포름산과 과산화수소에서 일어나며, 과포름산 (PFA)을 함유하는 용액을 생성한다. PFA는 과아세트산 용액보다 더 유효한 살균제인 것이 증명되고 있다. PFA는 반응성이 크고 불안정하기 때문에, PFA 용액은 안정하지 않다. 따라서, PFA 용액은 현장에서 제조되어야 한다. 온실, 공업 및 공공 시설 (I&I)의 세정과 예컨대 펄프 및 제지 (P&P) 공업의 공정 용수 중의 미생물의 성장 억제에 사용하는 데에는 PFA에 비하여 안정한 살균제가 바람직하다.

[0009] WO 94/20424호에서 과포름산은 원예시에 미생물 성장 억제에 성공적으로 사용되고 있다. 영양액 또는 배수에 공급된 희석 과포름산 용액은 식물로 향하는 파이프라인 중의 조류(藻類)의 성장을 저지하여 파이프라인의 막힘을 방지한다. 본 출원인의 광범위한 연구 결과, 평형 상태의 PAA 혼합물은 미생물에 대한 반응성이 낮기 때문에 그러한 용도에 적합하지 않다는 사실이 나타나 있다. 더욱이, 과산화수소의 부재시의 포름산의 살균력은 과산화산에 비하여 무시할 수 있는 것이라는 것이 증명되고 있다.

[0010] 과산화산의 안정성은 분자량이 증가함에 따라 증가한다는 것이 알려져 있다. 한편, 반응성과 함께, 과산화산의 살균력은 분자량이 감소함에 따라 증가한다. 과포름산 (PFA)은 과산화산 중에서 가장 강력한 살균제인 것으로 알려져 있다. 몇 가지 연구에 의하여 미생물의 성장 억제시에 과포름산의 효과가 입증된 바 있다. 가장 최근의 참고 자료 중의 하나는 다음의 논문이다. J. Hyg. Epidem. Microbiol. Immunol. (1968) 12, 115.

[0011] WO 94/20424호에는 현장에서 포름산과 과산화수소를 1:10 내지 10:1의 물비, 종기로는 1:1 내지 1:5의 물비로 반응시킴으로써 과포름산 용액을 제조하는 것이 개시되어 있다. 상기 PFA 용액은 해로운 미생물을 저지 및 박멸하는 데에 이용될 수 있다. 통상 PFA는 1~1000 ppm의 양으로 사용된다.

[0012] EP 231632 A에는 과포름산의 살균제로서 공업적인 용도가 개시되어 있다. 상기 과포름산 용액은 과산화수소 10~50 중량%를 함유하는 수용액과 포름산 5~100 중량%를 함유하는 용액을 현장에서 촉매 존재하에 과산화수소 대 포름산의 질량비를 1:6~1:1.5의 비율로 하여 반응시킴으로써 제조된다.

[0013] 온실 살균 목적의 PFA 용액은 예컨대 35%의 과산화수소와 15%의 포름산 용액을 혼합함으로써 제조된다. 이어서, 그 결과 생성되는 용액을 영양액으로 희석하여 식물에 공급한다.

- [0014] 고농도의 과포름산 용액은 폭발성이 있기 때문에, 저농도의 과포름산만을 안전하게 다룰 수 있다.
- [0015] 과포름산과 과아세트산의 희석 용액의 혼합물들이 최근의 특허 문헌을 통하여 알려지고 있다.
- [0016] US 6 211 237 B1에는 소량의 과포름산과 과아세트산을 함유하고, 이들 과산의 총량이 일반적으로 4 중량% 미만인 희석 살균제가 개시되어 있다. 상기 살균제의 주성분은 과산화수소로서, 그 양은 통상 약 50 중량%이다. 상기 살균제는 예컨대 수영장의 물을 살균하는 데에 사용될 수 있다. 과산화수소와 함께 PFA 및 PAA의 희석액은 현장에서 제조된다. 과산화산 용액, 심지어 과포름산의 평형 상태 용액까지도 2 중량% 이하의 저농도에서 수일간 비교적 안정적이라는 것이 역시 이 기술 분야의 숙련자에게 알려져 있다.
- [0017] US 2004/0035537호에는 과아세트산과 과포름산을 함유하는 용액으로 펄프를 표백하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 이 출원에서는, 과산화산 희석 용액은 현장에서 아세트산과 포름산을 50 중량% 초과 농도로 과산화수소와 접촉시킴으로써 제조된다. 아세트산 + 과아세트산 대 포름산 + 과포름산의 부피비는 9 대 1인 것이 좋다. 이와 같이 하여 얻은 용액 중의 과산의 양은 통상 2 중량% 미만으로 매우 낮다.
- [0018] US 6 284 793 B1에는 밸러스트(ballast) 해수를 처리하는 살생제(殺生劑)가 개시되어 있다. 상기 살생제는 과아세트산, 과포름산, 아세트산, 포름산, 과산화수소 및 물, 그리고 필요에 따라 무기산 촉매와 활성 산소 안정화제를 함유하는 용액형이다. 그러한 용액은 통상 1~15 중량%의 과아세트산을 함유하는 평형 과아세트산 용액에 포름산을 첨가하여 얻을 수 있다. 이 문헌에 따르면, 과포름산이 과아세트산에 비하여 더 효율적이지만, 더 분해되기 쉬우므로, 포름산은 사용하기 직전에 과아세트산을 함유하는 용액에 첨가된다. 평형 상태 과아세트산과 포름산이 배합 형태로 사용되고, 상기 포름산을 직접 과아세트산에 첨가하거나 동시에 밸러스트수에 첨가할 경우, 상기 포름산은 과아세트산과 아세트산을 총합을 기준으로 10~1000 중량%의 양으로 사용된다. 실시예에서, 포름산은 과아세트산과 아세트산을 총합을 기준으로 약 800 중량%의 양으로 평형 상태 과아세트산에 첨가된다.
- [0019] 과산화산 용액은 일반적으로 과산화수소와 적당한 카르복실산의 평형 반응을 통하여 제조된다. 과아세트산과 고분자량의 카르복실산의 경우에, 적당한 시간 내에 평형 상태에 도달하기 위하여 산촉매 작용이 필요하다. 예컨대 황산, 염산 등의 무기산이 이러한 반응에 산촉매로 일반적으로 사용된다. 포름산의 경우, 문헌 (Jones, C. W., "Applications of hydrogen peroxide and derivatives", Royal Society of Chemistry; Clean Technology Monographs, 1999, pp. 61- 77)에 따르면 추가의 산촉매는 필요하지 않다.

발명의 상세한 설명

- [0020] 본 발명에 따르면, 아세트산과 과산화수소를 0.5:1 내지 8:1의 몰비 (아세트산/과산화수소)로 혼합하여 제조되는 평형 상태 용액에서는, 포름산 대신에 아세트산을 최대 20 중량%의 양까지 사용할 수 있고, 또 여전히 저장 가능한 용액이 제공된다는 놀라운 사실이 밝혀졌다. 통상의 과산화물 안정화제의 존재하에, 그러한 진한 과산화산 용액은 수 주간 저장할 수 있을 정도로 충분히 안정하다. 본 발명에 따르면, 그 결과 생성되는 과산화산 용액의 안정성을 상실하는 일이 없이 실질적인 양의 포름산이 도입될 수 있다는 사실이 밝혀졌다.
- [0021] 따라서, 본 발명의 한 가지 측면에서 보면, 과포름산을 함유하는 제1 과산화산과 제2 과산화산을 함유하는 용액을 제조하는 방법에 있어서, 상기 방법은 포름산을 함유하는 제1 카르복실산, 제2 카르복실산 및 과산화수소를 함유하는 카르복실산 용액을 형성하고, 상기 포름산의 양은 상기 제2 카르복실산의 양의 0.5~20 중량%이고, 상기 성분들을 반응시켜 과포름산과 상기 제2 과산화산을 함유하는 용액을 형성하는 것을 포함하고, 상기 과산화산의 양은 5 중량% 이상인 것인 방법이 제공된다.
- [0022] 상기 과산화산 용액은 제1 및 제2 카르복실산을 미리 혼합한 다음, 과산화수소 용액을 첨가함으로써 제조될 수 있다. 별법으로서, 과산화산 용액은 제2 카르복실산 수용액, 예컨대 아세트산 용액을 과산화수소 용액과 혼합한 다음, 이 평형 상태의 혼합물에 제1 카르복실산, 즉 포름산을 첨가함으로써 제조될 수 있다. 상기 반응의 평형 상태는 1~2 시간 또는 더 장시간 내에 도달하며, 반응 혼합물의 온도에 크게 좌우된다. 반응 온도는 0~80℃의 범위일 수 있다. 반응 온도는 0~50℃인 것이 좋다. 과산화산 용액의 최고의 안정성을 얻으려면, 반응 온도가 0~25℃인 것이 가장 좋다.
- [0023] 과산화산 용액의 생성에 사용되는 카르복실산 용액의 농도는 30~100 중량%로 변화시킬 수 있다. 일반적으로, 과산화산의 최종 농도를 더 높이기 위해서는 더 고농도가 유리하다.
- [0024] 과산화산 용액의 생성에 사용되는 과산화수소 용액의 농도는 10~80 중량%일 수 있다. 과산화수소는 과산화수소 수용액으로서 용액 중에 도입될 수 있는데, 그 농도는 10~55%가 좋고, 30~55 중량%가 더 좋다. 일반적으로, 과산화산의 최종 농도를 더 높이기 위해서는 더 고농도의 과산화수소가 유리하다. 그러나, 농과산화산 용액의 제

조시에는 안전성이 고려되어야 한다. 과산화수소 및 유기 물질의 혼합물의 제조에 관한 안전성의 원리는 예를 들어 문헌 ("*Concentrated Hydrogen Peroxide: Summary of Research Data and Safety Limitations*"; Shell Chemical Corp., Bull. SC 59-44)에 기재되어 있다.

- [0025] 반응 시간은 사용된 카르복실산에 크게 좌우된다. 과산화포름산 제조의 반응 속도론은 모소브스키 (Mosovsky) 등의 논문 (*Collect Czech. Chem. Commun. vol 61, 1996, pp. 1457-1463*)과 샤필로브 (O.D.Shapilov)와 코스티우코브스키 (Ua. L. Kostyukovskii)의 논문 (*Kinetika Kataliz vol. 15, n:o 4, 1974 p. 1065*)에 기재되어 있다. 과아세트산 제조시의 반응 속도론도 역시 문헌에 잘 알려져 있다. 그러나, 과산화산의 혼합물 제조의 반응 속도는 카르복실산류의 혼합물이 적용될 경우 상이할 수 있다.
- [0026] 생성된 용액 중의 과산화산의 양은 5~20 중량%인 것이 좋고, 10~20 중량%인 것이 더 좋다.
- [0027] 포름산의 양은 제2 카르복실산 양의 2~15 중량%인 것이 좋다.
- [0028] 카르복실산 용액 중의 카르복실산 대 과산화수소의 몰비는 0.5:1~8:1의 범위가 좋고, 0.7:1~2:1이 더 좋다. 상기 몰비는 역시 2:1~8:1 범위로 될 수 있다.
- [0029] 생성된 용액은 포름산, 제2 카르복실산 및 과산화수소를 더 함유하는 평형 상태 용액인 것이 좋다.
- [0030] 평형 상태 용액 중의 포름산과 과포름산의 양은 2~20 중량%인 것이 좋다.
- [0031] 상기 제2 카르복실산은 아세트산, 프로피온산, 프탈산, 옥살산, 말산, 말레산 및 푸마르산과 이들의 혼합물을 비롯한 C₂-C₁₈ 지방족 카르복실산이 좋고, 상기 제2 과산화산은 과아세트산, 과프로피온산, 과산화프탈산, 과산화옥살산, 과산화말산, 과산화말레산 및 과산화푸마르산과 이들의 혼합물을 비롯한 C₂-C₁₈ 지방족 과산화카르복실산이 좋다. 아세트산과 과아세트산이 특히 좋다.
- [0032] 과산화산의 평형 상태 혼합물의 제조는 강산을 첨가하여 촉매할 수 있다. 상기 강산은 유기산이어도 좋다. 반응 촉매로서는 저분자량의 카르복실산을 사용하는 것이 좋다. 포름산을 촉매로 사용되는 것이 가장 좋다.
- [0033] 별법으로서, 과산화산의 평형 상태 혼합물의 제조는 무기산에 의하여 촉매할 수 있다. 과산화산의 제조를 촉매하는 데에 적합한 무기산으로서 황산, 인산, 염산, 피로인산 및 폴리인산과 이들의 혼합물을 들 수 있다. 예를 들어, 황산 촉매의 이점은 이것이 역시 어느 정도 과산화산 (카론산; Caron acid)을 형성한다는 것이다.
- [0034] 산촉매의 양은 용액 중량의 0.1~20%, 더 좋기로는 1~10%, 가장 좋기로는 1~5%일 수 있다.
- [0035] 그 밖에, 산성형의 이온 교환 수지를 상기 반응의 촉매로서 사용할 수 있다.
- [0036] 또한, 통상의 첨가제들이 용액 내에 도입될 수 있다. 상기 첨가제로서는 예컨대 1-히드록시 에틸렌-1,1-디포스폰산 (HEDPA) 등의 포스포네이트 및 예컨대 디피콜린산 등의 피리딘카르복실산 등의 안정화제, 킬레이트 시약 및 라디칼 스카벤저를 들 수 있다. 안정화제의 혼합물들도 역시 사용될 수 있다. 안정화제의 양은 0.01~1 중량%, 좋기로는 0.05~0.5 중량%일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 제2의 측면에서 보면, 과포름산을 함유하는 제1 과산화산, 제2 과산화산, 포름산을 함유하는 제1 카르복실산, 제2 카르복실산 및 과산화수소를 함유하고, 포름산과 과포름산의 양이 제2 카르복실산 및 제2 과산화산의 총량에 대하여 0.5~20 중량%이며, 과산화산의 양은 5 중량% 이상인 저장 가능한 용액이 제공된다.
- [0038] 본 명세서에서, "저장 가능한"이란 용어는 실온에서 7일간 저장하였을 때 과산화산 용액 중의 활성 산소 (과산화산 + 과산화수소)의 감량이 20 몰% 미만인 것을 의미한다. 상기 감량은 15 몰% 미만인 것이 좋고, 10 몰% 미만인 것이 더 좋다.
- [0039] 용액 중의 과산화산의 양은 5~20 중량%인 것이 좋고, 10~20 중량%인 것이 더 좋다.
- [0040] 용액 중에서 과산화산과 카르복실산의 과산화수소에 대한 몰비는 0.5:1~8:1의 범위인 것이 좋고, 0.7:1~2:1의 범위인 것이 더 좋다. 또한, 상기 몰비는 2:1~8:1의 범위일 수도 있다.
- [0041] 상기 용액은 평형 상태 용액인 것이 좋다.
- [0042] 용액 중의 포름산과 과포름산의 양은 2~20 중량%인 것이 좋다.
- [0043] 상기 제2 카르복실산과 상기 제2 과산화산은 전술한 바와 같다.
- [0044] 상기 용액은 전술한 바와 같이 안정화제를 더 함유하는 것이 좋다.

- [0045] 또한, 본 발명은 전술한 바와 같은 용액의 미생물 억제용 살균제로서의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 용액은 예를 들어 공업 용수, 온실, 낙농업, I&I 세정제, 예컨대 초지기 등에서 미생물의 성장을 통제하기 위하여 P&P 산업에서 살균제로서 사용될 수 있다. 상기 과산화산 용액은 역시 펄프 표백시 표백제로서도 사용될 수 있는데, 여기서 과산화산 용액은 예컨대 잔류하는 리그닌의 후표백제로서 사용될 수 있다. 또한, 과산화산 용액은 기계 펄프 제조 전의 나무 조각들의 효율적인 함침제이다.
- [0046] 본 발명에 따른 과포름산과 과아세트산의 농축액은 순수한 과아세트산 용액에 비하여 공업 용수, 온실 영양액, 하수 살균 등에 있어서 미생물 성장을 억제하는 효과가 우수하다.
- [0047] 더욱이, 이들 PFA/PAA 용액은 현저하게 분해되는 일이 없이 제조되고 수 주간 저장될 수 있다. 상기 용액의 항균 특성이 과포름산 용액과 동일하기 때문에, PFA/PAA 용액을 사용하는 것은 과포름산 용액의 사용에 대한 안전한 대안을 제공한다.
- [0048] 이는 현저한 이점인데, 과포름산 용액은 저장이 안정하지 못하여 사용 직전에 현장에서 제조되어야 하기 때문이다. 과포름산 용액과 대비되는 또 다른 이점은 개선된 안전성 요소이다. PFA/PAA 용액은 안전성의 면에서 순수한 PAA 용액에 비길만하다.
- [0049] 본 발명의 PFA/PAA 용액의 양호한 안전성은, 고농도의 과포름산 용액이 불안정한 것으로 간주되기 때문에 놀라운 것이다.
- [0050] 과포름산의 이용과 비교시, PAA와 PFA의 용액은 부식성의 측면에서도 역시 양호한 대안이 된다. 과포름산과 항균 특성이 유사한 PFA와 PAA의 혼합물을 사용함으로써, 장비의 부식 위험성이 현저히 낮아진다.
- [0051] 전술한 바와 같이, 20 중량% 이하, 종기로는 15 중량% 이하의 과아세트산 또는 또 다른 과산화산을 과포름산으로 대체하면, 여전히 저장 가능한 용액이 제공될 수 있다. 본 발명에 의하여 다음의 이점들을 얻을 수 있다.
- [0052] 첫째, 충분한 양의 과포름산이 용액 내로 형성되고, 이것이 과산화산 용액의 살균력을 증가시킨다. 둘째, 오늘날 PFA 용액은 포름산과 과산화수소 용액으로부터 현장에서 제조되어야 하지만, 온실 용도 등에 적합한 과산화산 용액을 제조하여 저장할 수 있다. 셋째, 그 결과 생성된 과산화산 용액은 펄프 표백시 표백제로서 사용될 수 있는데, 이것은 예컨대 잔류하는 리그닌의 후표백제로서 사용될 수 있다. 또한, 과산화산 혼합물은 기계 펄프의 제조 전에 나무 조각의 효율적인 함침제이다.
- [0053] 본 명세서에서 달리 특정하지 않는 한, 백분율은 중량%를 가르킨다. 본 발명을 다음 실시예에 의하여 더 상세하게 설명하겠다.

실시예

[0054] 실시예 1

[0055] 아세트산 (AA) 중의 포름산 (FA) 0.6%, 3.04%, 4.99%, 10.04% 및 15.01%의 용액을 제조하였다. 상기 용액들을 50.5% H₂O₂와 2:1 (AA/H₂O₂)의 몰비로 혼합하였다. 각 용액에 안정화제로서 포스포네이트 (HEDPA, 500 mg/ℓ)와 디피콜린산 (DPA, 300 mg/ℓ)을 첨가하였다. 그 결과 생성되는 용액들을 실온에서 철야 교반하였다. 상기 용액들을 7일간 실온의 암실에 보관하고 과산화산 (여기서는 과아세트산으로서 산출)과 과산화수소의 농도를 적정에 의하여 측정하였다. 3일 저장 후, 0.48% 황산을 첨가하여 상기 반응을 더 촉매하였다. 각 시료마다 총활성 산소량 (과산 + 과산화물)을 측정하였다. 실험 결과를 다음 표 1~3에 나타내었다. 안정성 %는 과산 (몰/kg) + H₂O₂ (몰/kg)의 분석량과 원래 첨가된 H₂O₂(몰/kg) 사이의 비율을 나타낸 것이다.

[0056] [표 1] 1일 경과 후의 결과

[0057]

AA 중의 FA %	H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O ₂ 몰/kg	과산 g/kg	과산 몰/kg	act(0) 몰/kg	안정성 %
0.60	141.18	4.15	87.34	1.12	5.27	100.59%
3.04	129.06	3.80	101.29	1.30	5.09	97.33%
4.99	129.74	3.82	103.64	1.33	5.14	97.61%
10.04	117.09	3.44	113.88	1.46	4.90	93.32%
15.01	110.41	3.25	117.73	1.51	4.76	90.65%

[0058] [표 2] 3일 경과 후의 결과

AA 중의 FA %	H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O ₂ 몰/kg	과산 g/kg	과산 몰/kg	act(O) 몰/kg	안정성 %
0.60	122.27	3.60	123.16	1.58	5.18	99.36%
3.04	112.31	3.30	135.52	1.74	5.04	96.16%
4.99	111.32	3.27	131.05	1.68	4.95	94.64%
10.04	99.34	2.92	137.37	1.76	4.68	89.46%
15.01	89.29	2.63	136.67	1.75	4.38	84.67%

[0060] [표 3] 7일 경과 후의 결과

AA 중의 FA %	H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O ₂ 몰/kg	과산 g/kg	과산 몰/kg	act(O) 몰/kg	안정성 %
0.60	68.18	2.01	241.53	3.10	5.10	98.06%
3.04	68.66	2.02	233.59	2.99	5.01	94.89%
4.99	67.66	1.99	224.47	2.88	4.87	92.90%
10.04	64.33	1.89	204.29	2.62	4.51	86.64%
15.01	62.55	1.84	191.27	2.45	4.29	82.01%

[0062] 표 1~3으로부터 상이한 양의 아세트산을 포름산으로 대체할 경우, 과산의 양 및 그 형성비를 알 수 있다. 활성 산소 (과산 + 과산화물)의 감량은 개시 용액 중의 포름산의 양이 증가될 때 전체 과산화산의 분해를 나타내는 것이다. 그러나, 15%의 아세트산을 포름산으로 대체할 경우에도, 7일간의 저장 후에 80% 이상의 활성 산소가 보존되었다.

[0063] 실시예 2

[0064] 스테인레스강 표면의 미리 성장한 생물막에 대한 PFA-PAA 혼합물의 효능

[0065] 케미라 (Kemira)는 항생물막제(抗生物膜劑)의 신속한 효능 시험을 위한 새로운 시험법을 개발하였다. 상기 시험법은 특허 출원 WO 2005/045132호에 개시되어 있다. 이 시험법에서는, 미리 성장한 생물막의 불활성화/제거시에 상이한 생물막을 이들의 상대적 효능에 대한 비교를 행하였다. 초기의 실제 환경은 종종 새로운 생물막의 형성을 예방하는 데에 충분하지 못하지만, 항생물막제 역시 미리 오염된 표면에서 수행되어야 한다. 이 새로운 시험법으로, 미리 성장한 생물막들을 단시간 노출시키고, 그 후 잔류하는 생물막의 생존 능력을 정량한다.

[0066] 스테인레스강 돌출 표면에서 생물막들을 생성시켰다. 이는 중성 판지 초지기로부터 나온 깨끗한 여과액과 혼합된 제지업 순수한 일차 생물막 형성자 (*Deinococcus geothermalis*, *Pseudoxanthomonas taiwanensis* and *Meiothermus silvanus*)의 혼합물에 돌출부가 있는 강철판을 담그고, 연속 진탕 (2 d, 45 °C) 배양함으로써 달성하였다.

[0067] 상기 돌출부 위에서 성장한 생물막들을 실온에서 상이한 살생물제에 1.5 시간 노출시켰다. 스테인레스강판들을 무균 R2 모액으로 이동시키고 45°C에서 21 시간 배양하여 잔류 생물막의 생존력을 측정하였다. 형성된 새로운 생물막의 양은 처리된 원래의 생물막의 생존율을 나타내었다. 피검 살생물제들은 다음과 같다.

[0068] PFA-PAA: 포름산 용액 5.9 g (농도 75 중량%)을 아세트산 용액 44.6 g (농도 99 중량%)에 혼합하여 과포름산과 과아세트산의 혼합물을 조제하고, 과산화수소 용액 100 g (농도 50 중량%)을 이 카르복실산 혼합물에 냉각하면서 첨가하였다. 추가로, 안정화제 2.0 g과 진한 황산 7.5 g을 첨가하였다. 과산화산 함량은 9.3 중량%이고 H₂O₂ 함량은 28 중량%이었다.

[0069] ePAA: 순수 과아세트산 15 중량%, 과산화수소 15 중량% 및 아세트산 24 중량%를 함유하는 상표명 케미록스 (Kemirox) WT 평형 상태의 과아세트산 용액.

[0070] 혼합물의 투여 함량은 과산류의 총합에 기초하였다. PAA 또는 PAA와 PFA의 혼합물을 각각 0, 2, 3, 4, 5, 6, 7_{1/2}, 10 및 15 ppm 사용하였다. 모든 살생물제들을 활성 요소로서 처리하고 탈이온수 중에서 평량하여 수돗물로 희석하였다.

[0071] 시험 결과는 상기 PFA-PAA 혼합물이 ePAA보다 분명히 더 양호한 살생물제라는 것을 나타낸다. 3 ppm일 때 뚜렷

한 효과가 관찰되고, 5 ppm일 때 완전한 불활화(不活化)가 관찰되었다. 통상의 ePAA 용액을 사용하는 경우에는, PAA의 농도가 10 ppm이 될 때까지 뚜렷한 효과가 나타나지 않았다. ePAA의 농도가 15 ppm일 경우에도 미생물의 완전한 불활화를 초래하지 않았다. 활성 PAA 함량에 기초하여, PFA-PAA 혼합물은 ePAA보다 3~4배 더 유효하였다. 생성물로서, PFA-PAA는 생물막 불활화에 있어서 ePAA보다 대략 2배 더 유효하였다.