



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0045761
(43) 공개일자 2022년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A62D 3/30 (2007.01) B01J 31/16 (2006.01)
A62D 101/04 (2007.01)
(52) CPC특허분류
A62D 3/30 (2013.01)
B01J 31/1691 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0128793
(22) 출원일자 2020년10월06일
심사청구일자 2020년10월06일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최원영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
남동식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김영진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

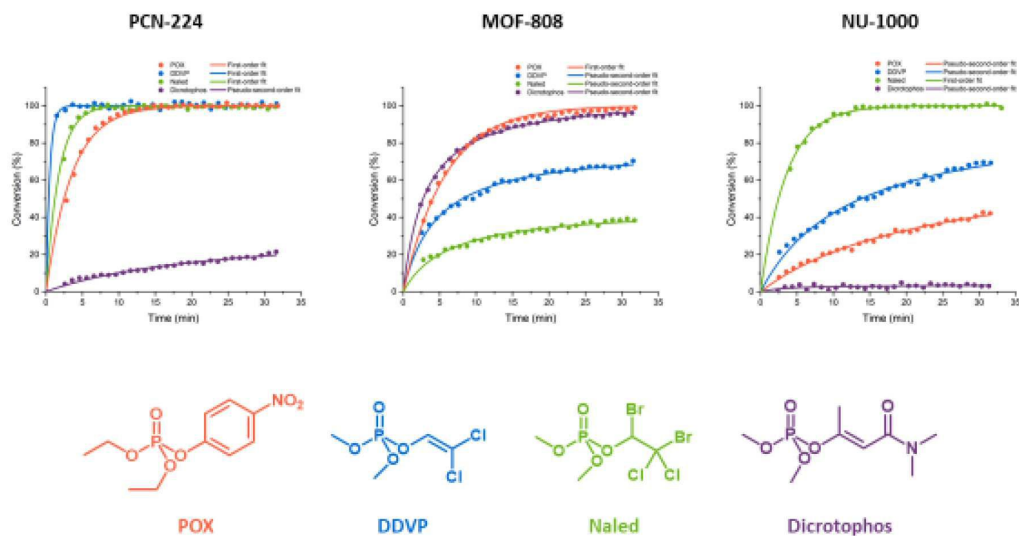
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 유기인계 농약 분해용 금속-유기 골격체 조성물 및 이를 이용한 유기인계 농약 분해 방법

(57) 요약

본 발명은, 유기인계 농약 분해 조성물 및 이를 이용한 유기인계 농약 분해 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 Zr계 금속-유기골격체 촉매로 PCN-224를 포함하는, 유기인계 농약 분해 조성물 및 이를 이용한 유기인계 농약 분해 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

A62D 2101/04 (2013.01)

B01J 2531/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485016731
과제번호	ARQ201805174003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	환경정책기반공공기술개발사업(R&D)
연구과제명	환경오염 처리를 위한 자연생태 모방 혁신형 다공성 물질
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.01.01 ~ 2021.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

Zr계 금속-유기골격체 촉매로 PCN-224를 포함하는,
유기인계 농약 분해용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 PCN-224는 고체 상태인 것인,
유기인계 농약 분해용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 PCN-224은, 아세테이트(Acetate), 벤조산(Benzoic acid), 폼산(Formic acid), 4-(모르폴린메틸)벤조산(4-(Morpholinomethyl)benzoic acid), 4-(아미노메틸)벤조산(4-(Aminomethyl)benzoic acid), 4-디메틸아미노벤조산(4-Dimethylaminobenzoic acid) 및 니코틴산(Nicotinic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 PCN-224의 염 또는 용매 환경 내에서 열처리된 것인,
유기인계 농약 분해용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 조성물은, 염기성 고분자를 더 포함하고,
상기 염기성 고분자는, 폴리라이신(polylysine), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine; PEI), 디에틸아미노에틸-텍스트란(diethylaminoethyl-dextran; DEAE-dextran), 폴리아마이드아민(polyamidoamine, PAMAM) 및 폴리(아마이드아민) 덴드리머 [poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers]로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,
유기인계 농약 분해용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 조성물은, 용매, 버퍼 용액 또는 이 둘을 더 포함하고,
상기 용매는, 물, 아세톤 (Acetone), 벤질알콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, 아세토니트릴 (Acetonitrile), 에테르, 엔-메틸-2-피롤리돈 (NMP, N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸폼아미드 (Dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아미드 (DMAc, dimethylacetamide), 자일렌 (Xylene), 벤젠 (Benzene), 클로로폼 (CHCl₃), 톨루엔 (Toluene), 테트라하이드로퓨란 (THF), 글리세린 (Glycerin), 에틸렌 글리콜 (Ethylene glycol), 디메틸피롤리돈 (Dimethylpyrrolidone), 사이클로헥산 (Hexane) 및 디메틸술폭사이드

(Dimethyl sulphoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,
유기인계 농약 분해용 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 버퍼 용액은, 염기성 버퍼 용액인 것인,
유기인계 농약 분해용 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 PCN-224는, 상기 조성물 중 1 몰% 내지 30 몰%로 포함되는 것인,
유기인계 농약 분해용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 유기인계 농약은, 유기인계 살충제인 것인,
유기인계 농약 분해용 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 유기인계 농약은, 파라옥손-에틸(Paraoxon-ethyl), 디클로보스(Dichlorvos, (DDVP, 2,2-Dichlorovinyl dimethyl phosphate), 날레드(Naled), 디클로토포스(Diclotophos), 디아지논(diazinon), 에디펜포스(edifenphos), 이프로벤포스(iprobenfos), 말라티온(malathion), 테부코나졸(Tebuconazole), 아세타미프리트(acetamiprid), 페니트로티온(fenitrothion), 펜티온(fenthion), 메트리포네이트(trichlorfon), 사이아노펜포스(cyanofenphos), 포소포스(fonofos), 메빈포스(mevinphos), 포스파미돈(phosphamidon), 모노크로토포스(monocrotophos), 테트라클로빈포스(tetrachlorvinphos), 클로로펜빈포스(chlorfenvinphos), 크로톡시포스(crotoxypfos), 클루폼메이트(cruformate), 디캡톤(dicapthon), 펜티온(fenthion), 펜설퍼티온(fensulfthion), 템포스(temephos), 메르캅토포스포(mercaptophos), 포레이트(phorate), 클로로피리포스(chlorpyrifos), 쿠마포스(coumaphos), 아진포스메틸(azinphosmethyl), 메타미도포스(methamidophos), 아세페이트(acephate), 파라티온(parathion), 피리미포스에틸(pirimiphos ethyl), 피리미포스메틸(pirimiphos methyl), 포스멧(phosmet), 포스피레이트(fosphirate), 디메토에이트(dimethoate) 및 파라티온메틸(methyl parathion)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,
유기인계 농약 분해용 조성물.

청구항 10

제1항의 유기인계 농약 분해용 조성물을 포함하는, 제품.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 제품은, 상기 조성물이 함침, 코팅 또는 이 둘에 의해 포함되는 기재를 포함하는 것인,
제품.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 기재는, 섬유, 부직포, 플라스틱, 금속 및 유리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인,
제품.

청구항 13

제10항에 있어서,
상기 제품은, 분말(powder), 용액(solution), 에멀전(emulsion), 분산액(dispersion), 현탁액(Suspension) 및 슬러리(slurry)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인,
제품.

청구항 14

제1항의 유기인계 농약 분해용 조성물을 포함하고,
유기인계 농약의 감지 또는 모니터링을 위한, 센서.

청구항 15

제1항의 유기인계 농약 분해용 조성물과 유기인계 농약을 접촉시키는 단계;
를 포함하는,
유기인계 농약 분해 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,
상기 유기인계 농약은, 액상, 고상, 기상 및 에어로졸 중 적어도 하나의 형태로 상기 유기인계 농약 분해용 조성물과 접촉시키는 것인,
유기인계 농약 분해 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,
상기 접촉시키는 단계는, 수분을 포함하는 환경 내에서 이루어지는 것인,
유기인계 농약 분해 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은, 금속-유기골격체를 포함하는 유기인계 농약 분해용 조성물 및 유기인계 농약 분해 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명에 의한 유기인계 농약 분해용 조성물을 포함하는 제품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 화학 작용제, 이의 유사 물질과 같은 독성물질의 촉매적 분해 또는 광촉매적 분해를 위한 촉매로 금속-유기골격체(MOF)를 활용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 금속-유기골격체(MOF) 중 Zr 기반 금속-유기 골격체는 신경작용제 분해 촉매로써 우수한 성능을 평가받고 있다.
- [0003] 잔류 농약은 저분자 유해화학물질로, 적은 양으로도 체내에 농축되고 독성을 나타내어 인간의 건강 및 생태계에 좋지 않은 영향을 준다. 하지만 Zr 기반 금속-유기골격체를 이용한 농약 분해 연구는 신경작용제 분해 연구에 비하여 연구 결과는 현저하게 낮다. 금속-유기 골격체의 Zr node가 촉매 반응 자리인데, 각 Zr node가 유기연결체와 연결되는 결합 개수에 따라 활성 자리의 개수가 변한다. 이 활성 자리의 밀도가 높은 금속-유기 골격체인 MOF-808은 현재 신경작용제 분해 속도가 가장 빠른 물질로 평가받고 있다. MOF-808의 Zr node와 동일한 node를 가지는 금속-유기 골격체로 기존에 보고된 PCN-224라는 물질이 있으나, 이 금속-유기 골격체의 유기인계 농약 분해 능력에 관해서는 아직 보고된 바가 없다.
- [0004] 신경작용제와 유사한 분자 구조를 가지는 유기인계 농약은 마찬가지로 높은 독성을 가지며 여러 사회적, 환경적 문제와 연관된다. 유기인계 농약은, 살충제 등으로 널리 사용되고 있고, 유기염소계에 비해 지속성이 약해 잔류의 위험이 적으며 살충력이 강하지만, 사람과 가축에 대한 독성이 강한 약제가 많으며, 지속성이 약해서 비교적 많은 양의 사용을 필요로 한다. 유기인계 농약의 종류로는 디아지논(diazinon), 이프로벤포스(iprobenfos), 에디펜포스(edifenphos), 디클로보스(dichlorvos), 파라티온(parathion), 말라티온(malathion) 또는 EPN(*o*-ethyl-*o*-(*p*-nitrophenyl)-phenyl phosphothioate) 등이 많이 사용되고 있다.
- [0005] 이에 본 발명의 연구자는, 기존에 알려진 금속-유기골격체 보다 유기인계 농약 분해에 대한 높은 분해 특성과 보다 신속하고 안전하게 촉매적 분해를 유도하기 위해, 금속-유기 골격체의 연구 중 PCN-224 촉매 및 이를 포함하는 분해용 조성물을 설계하여 본 발명에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명은, 농약 분해 효과가 우수한 Zr 기반 금속-유기 골격체인, PCN-224를 이용한 농약 분해용 조성물을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 유기인계 농약 분해용 조성물을 포함하는, 제품을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 유기인계 농약 분해용 조성물을 포함하고, 유기인계 농약의 감지 또는 모니터링을 위한, 센서를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명은, 본 발명에 의한 유기인계 농약 분해용 조성물을 이용하는, 유기인계 농약 분해 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, Zr계 금속-유기골격체 촉매로 PCN-224를 포함하는, 유기인계 농약 분해용 조성물에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 PCN-224는 고체 상태인 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 PCN-224은, 아세테이트(Acetate), 벤조산(Benzoic acid), 폼산(Formic acid), 4-(모르폴린메틸)벤조산(4-(Morpholinomethyl)benzoic acid), 4-(아미노메틸)벤조산(4-(Aminomethyl)benzoic acid), 4-디메틸아미노벤조산(4-Dimethylaminobenzoic acid) 및 니코틴산(Nicotinic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 PCN-224의 염 또는 용매 환경 내에서 열처리된 것일 수

있다.

- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 염기성 고분자를 더 포함하고, 상기 염기성 고분자는, 폴리라이신(polylysine), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine; PEI), 디에틸아미노에틸-덱스트란(diethylaminoethyl-dextran; DEAE-dextran), 폴리아마이드아민(polyamidoamine, PAMAM) 및 폴리(아마이드아민) 덴드리머[poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers]로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 용매, 버퍼 용액 또는 이 둘을 더 포함하고, 상기 용매는, 물, 아세톤(Acetone), 벤질알콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, 아세토니트릴(Acetonitrile), 에테르, 엔-메틸-2-피롤리돈(NMP, N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸폼아미드(Dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc, dimethylacetamide), 자일렌(Xylene), 벤젠(Benzene), 클로로폼(CHCl_3), 톨루엔(Toluene), 테트라하이드로퓨란(THF), 글리세린(Glycerin), 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 디메틸피롤리돈(Dimethylpyrrolidone), 사이클로헥산(Hexane) 및 디메틸술폭사이드(Dimethyl sulphoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 상기 버퍼 용액은, 염기성 버퍼 용액인 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 PCN-224는, 상기 조성물 중 1 몰% 내지 30 몰%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기인계 농약은, 유기인계 살충제인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기인계 농약은, 파라옥손-에틸(Paraoxon-ethyl), 디클로보스(Dichlorvos, (DDVP, 2,2-Dichlorovinyl dimethyl phosphate), 날레드(Naled), 디클로토포스(Dicrotophos), 디아지논(diazinon), 에디펜포스(edifenphos), 이프로벤포스(iprobenfos), 말라티온(malathion), 테부코나졸(Tebuconazole), 아세타미프리드(acetamiprid), 페니트로티온(fenitrothion), 펜티온(fenthion), 메트리포네이트(trichlorfon), 사이아노펜포스(cyanofenphos), 포소포스(fonofos), 메빈포스(mevinphos), 포스파미돈(phosphamidon), 모노크로토포스(monocrotophos), 테트라클로빈포스(tetrachlorvinphos), 클로로펜빈포스(chlorfenvinphos), 크로톡시포스(crotoxyphos), 클루폼메이트(cruformate), 디캡톤(dicapthon), 펜티온(fenthion), 펜설포티온(fensulfothion), 템포스(temephos), 메르캅토포스포(mercaptophos), 포레이트(phorate), 클로로피리포스(chlorpyrifos), 쿠마포스(coumaphos), 아진포스메틸(azinthosphomethyl), 메타미도포스(methamidophos), 아세페이트(acephate), 파라티온(parathion), 피리미포스에틸(pirimiphos ethyl), 피리미포스메틸(pirimiphos methyl), 포스멧(phosmet), 포스피레이트(fosphorate), 디메토에이트(dimethoate) 및 파라티온메틸(methyl parathion)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 유기인계 농약 분해용 조성물을 포함하는, 제품에 관한 것이다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 상기 조성물이 함침, 코팅 또는 이 둘에 의해 포함되는 기재를 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기재는, 섬유, 부직포, 플라스틱, 금속 및 유리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 분말(powder), 용액(solution), 에멀전(emulsion), 분산액(dispersion), 현탁액(Suspension) 및 슬러리(slurry)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 유기인계 농약 분해용 조성물을 포함하고, 유기인계 농약의 감지 또는 모니터링을 위한, 센서에 관한 것이다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 유기인계 농약 분해용 조성물과 유기인계 농약을 접촉시키는 단계;를 포함하는, 유기인계 농약 분해 방법에 관한 것이다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기인계 농약은, 액상, 고상, 기상 및 에어로졸 중 적어도 하나의 형태로 상기 유기인계 농약 분해용 조성물과 접촉시키는 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 접촉시키는 단계는, 수분을 포함하는 환경 내에서 이루어지는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명은, 유기인계 농약의 신속하고 안전한 분해가 가능한 PCN-224 촉매 기능을 활용한 유기인계 농약 분해용

조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 농약 분해용 조성물을 활용하여 유기인계 농약과 같은 독성 물질의 분해, 차단, 접촉 방지, 감지 등을 위한 제품을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 PCN-224의 XRD 패턴(powder X-ray diffraction pattern)을 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 PCN-224의 질소 흡착 그래프 (77K)를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-유기 골격체 중 PCN-224, MOF-808 및 NU-1000의 구조 및 Zr 노드(node)를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 PCN-224, MOF-808, NU-1000의 유기인계 농약의 분해 능력을 비교하여 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 PCN-224의 유기인계 농약의 분해 능력을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0031] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0032] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 이하, 본 발명의 유기인계 농약 분해용 조성물 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본 발명은, Zr계 금속-유기골격체 촉매를 포함하는 유기인계 농약 분해용 조성물에 관한 것으로, Zr계 금속-유기골격체에서 기준에 보고되지 않은 PCN-224 촉매에 대한 유기인계 농약 분해 능력을 증명한 것이며, 이를 활용한 유기인계 농약 분해용 조성물을 제공하는 것이다. 즉, 상기 유기인계 농약 분해용 조성물은, 다양한 상 형태의 유기인계 농약 또는 다양한 노출 환경, 즉 용액, 수용액 또는 수분을 포함하는 환경 내에서 신속하고 안정적으로 유기인계 농약 분해 효과를 나타낼 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기인계 농약 분해용 조성물은, Zr계 포피린-유기골격체 촉매(Zr(IV)-based porphyrinic metal-organic framework)로 PCN-224를 포함하고, 상기 PCN-224는 고체 상태일 수 있다. 즉, 소량의 PCN-224 고체 촉매를 적용하여 20분 이내; 15분 이내; 10분 이내; 또는 5분 이내의 짧은 시간 내에 신속하게 유기인계 농약 분해 효과를 제공하는데 유리할 수 있다. 예를 들어, 상기 조성물 중 PCN-224는 1 몰% 내지 30 몰%; 1 몰% 내지 20 몰%; 1 몰% 내지 15 몰%; 1 몰% 내지 10 몰%; 1.5 몰% 내지 6 몰%; 또는 2 몰% 내지 3 몰%로 포함될 수 있고, 상기 범위 내에 포함되면 신속하고 안정적으로 유기인계 농약의 분해 효과를 제공할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 Zr계 금속-유기골격체 촉매는 합성 시 혹은 합성 후 유기산으로 처리된 것으로, 예를 들어, 아세트이트(Acetate), 벤조산(Benzoic acid), 폼산(Formic acid), 4-(모르폴린메틸)벤조산(4-(Morpholinomethyl)benzoic acid), 4-(아미노메틸)벤조산(4-(Aminomethyl)benzoic acid), 4-디메틸아미노벤조산(4-Dimethylaminobenzoic acid) 및 니코틴산(Nicotinic acid) 등 중 적어도 하나 이상으로 처리될 수 있고, 바람직하게는 아세트이트일 수 있다. 이러한 유기산의 처리에 의해서 유기인계 농약 분해 효과를 개선시킬 수 있다.

[0037] 예를 들어, 상기 PCN-224는 상기 언급한 유기산을 포함하는 염, 착물 및/또는 이 등이 배워진 상태 및/또는 유기산을 포함하는 환경, 즉 용액 내에서 상온 이상; 40 °C 내지 200 °C; 50 °C 내지 100 °C; 또는 50 °C 내지 60

℃ 온도에서 열처리된 것일 수 있다.

- [0038] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 염기성 고분자를 더 포함하고, 예를 들어, 키토산, 폴리라이신(polylysine), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine; PEI), 디에틸아미노에틸-덱스트란(diethylaminoethyl-dextran; DEAE-dextran), 폴리아마이드아민(polyamidoamine, PAMAM) 폴리(아마이드아민) 덴드리머[poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers] 등일 수 있다. 상기 염기성 고분자는, 상기 조성물 중 0.0001 중량% 내지 99 중량%; 0.1 중량% 내지 80 중량%; 또는 10 중량% 내지 60 중량%로 포함될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기인계 농약 분해용 조성물은, 용매를 더 포함하고, 잔량 또는 상기 조성물 중 0.001 내지 99중량%로 포함될 수 있다. 상기 용매는 물, 유기 용매 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는, 상기 조성물의 분해 효과를 저해하지 않고, Zr계 금속-유기골격체 촉매를 분산시키는 것으로, 상기 조성물의 활용 분야에 따라 적절하게 선택될 수 있으며, 구체적으로, 물, 유기용매 및 버퍼 용액 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 유기용매는, 아세톤(Acetone), 벤질알콜, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, 아세토니트릴(Acetonitrile), 에테르, 엔-메틸-2-피롤리돈(NMP, N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸폼아미드(Dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc, dimethylacetamide), 자일렌(Xylene), 벤젠(Benzene), 클로로폼(CHCl_3), 톨루엔(Toluene), 테트라하이드로퓨란(THF), 글리세린(Glycerin), 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 디메틸피롤리돈(Dimethylpyrrolidone), 사이클로헥산(Hexane) 및 디메틸술폭사이드(Dimethyl sulphoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 버퍼 용액은, N-ethylmorpholine(즉, N-ethylmorpholine/acetate) 등의 유기염기를 포함하는 염기성 버퍼, $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$ 완충용액, $\text{KCl} \cdot \text{NaOH}$ 완충용액, 라이신 수용액 및 아르기닌 수용액 등일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 유기인계 농약의 분해 성능 및 효율을 향상시키기 위해서, pH 중성 내지 염기성 영역으로 조절되고, 바람직하게는 7 내지 12; 7.5 내지 10; 또는 8 내지 9의 염기성 영역일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기인계 농약 분해용 조성물은, 유기인계 농약, 예를 들어, 유기인계 살충제 및 이의 유사체에 대한 분해 성능을 나타낼 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 예로, 상기 유기인계 농약은, 유기인계 살충제이며, 예를 들어, 파라옥손-에틸(Paraoxon-ethyl), 디클로보스(Dichlorvos, (DDVP, 2,2-Dichlorovinyl dimethyl phosphate), 날레드(Naled), 디클로토포스(Dicrotophos), 디아지논(diazinon), 에디펜포스(edifenphos), 이프로벤포스(iprobenfos), 말라티온(malathion), 테부코나졸(Tebuconazole), 아세타미프리드(acetamiprid), 페니트로티온(fenitrothion), 펜티온(fenthion), 메트리포네이트(trichlorfon), 사이아노펜포스(cyanofenphos), 포소포스(fonofos), 메빈포스(mevinphos), 포스파미돈(phosphamidon), 모노크로토포스(monocrotophos), 테트라클로빈포스(tetrachlorvinphos), 클로로펜빈포스(chlorfenvinphos), 크로톡시포스(crotoxyphe), 클루폼메이트(cruformate), 디캡톤(dicapthion), 펜티온(fenthion), 펜설폴티온(fensulfothion), 템포스(temephos), 메르캅토포스(mercaptophos), 포레이트(phorate), 클로로피리포스(chlorpyrifos), 쿠마포스(coumaphos), 아진포스메틸(azinphosmethyl), 메타미도포스(methamidophos), 아세페이트(acephate), 파라티온(parathion), 피리미포스에틸(pirimiphos ethyl), 피리미포스메틸(pirimiphos methyl), 포스멧(phosmet), 포스피레이트(fosphorate), 디메토에이트(dimethoate) 및 파라티온메틸(methyl parathion)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기인계 농약 분해용 조성물은, 분말, 과립, 현탁액, 슬러리, 에멀전, 서스펜션, 페이스트, 에어로졸, 스프레이, 코팅 또는 함침되어 결합된 필름, 섬유, 비즈 등과 같은 성형체 등으로 준비될 수 있다.
- [0044] 본 발명은, 본 발명에 의한 유기인계 농약 분해용 조성물을 포함하는 제품에 관한 것이다. 상기 제품은, 유기인계 농약의 분해, 접촉 방지, 차단, 감지 또는 모니터링, 인체 보호 등의 기능을 갖는 제품일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 상기 조성물이 함침, 코팅, 증착, 혼합, 성형 등에 의해서 포함되는 기재를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 기재는 제품의 용도 및/또는 기능에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 또한, 상기 제품은, 액상, 분말, 과립 등의 고상, 현탁액, 슬러리, 에멀전, 서스펜션, 페이스트, 에어로졸, 스프레이 등의 제형일 수 있다.
- [0046] 예를 들어, 상기 기재는, 상기 유기인계 농약 분해용 조성물이 적용 가능한 것이라면 제한 없이 사용될 수

있고, 예를 들어, 다공성 또는 비다공성일 수 있고, 섬유; 목재; 셀룰로오스 종이; 식물; 및 금속, 폴리머 수지 또는 유리의 분말, 시트, 필름 또는 비즈; 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0047] 예를 들어, 상기 제품은, 예를 들어, 보호/차단막 또는 필름, 운동복, 운동화, 등산복, 텐트, 등산화, 장갑, 장화, 마스크, 모자, 헬멧, 화학적 여과기의 방독면, 방역복, 방독면 정화통, 집단보호장비의 가스여과기, 소방의 류 및 장비 등의 보호 의류 및 보호 장비, 제약(분말, 액상, 에멀전, 캡슐 등의 형태), 거즈, 솜, 밴드 등의 의료 용구, 코스메틱, 센서, 필터, 방향제, 흡착제, 공기정화기 등에 적용될 수 있으며, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 일 예로, 상기 센서는 유기인계 농약의 감지 또는 모니터링을 위한 것으로, 유기인계 농약의 접촉 및 분해 과정에서 발색(또는, 비색), 형광, 형광 강도, 전기적 신호 등을 통해 감지 또는 모니터링할 수 있으며, 이를 기능을 위해서 적절한 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명은 본 발명에 의한 유기인계 농약 분해용 조성물을 이용한 유기인계 농약의 분해 방법에 관한 것으로, 본 발명에 의한 유기인계 농약 분해용 조성물과 유기인계 농약을 접촉시키는 단계; 를 포함할 수 있다. 상기 유기인계 농약을 접촉시키는 단계에서 상기 유기인계 농약은, 액상, 고상, 기상 및 에어로졸 중 적어도 하나의 형태로 접촉할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 예로, 상기 접촉시키는 단계는, 용액 환경, 예를 들어, 유기 매질 및/또는 수용성 매질 내 또는 수분을 포함하는 환경 내에서 이루어질 수 있다. 상기 수분을 포함하는 환경은, 습도가 높은 대기 환경 등일 수 있다. 예를 들어, 30 % 이상의 상대습도 및 0 °C 이상의 온도; 0 °C 내지 200 °C; 0 °C 내지 150 °C; 1 °C 내지 100 °C; 5 °C 내지 60 °C; 5 °C 내지 40 °C; 또는 10 °C 내지 상온 (rt)일 수 있다. 또는, 다양한 온도 범위 내에서 유기인계 농약의 분해가 가능하므로, 다양한 현장, 다양한 온도 조건, 또는 화학작용제가 노출되는 보편적인 환경 등에서 우수한 분해 기능을 나타낼 수 있다.

[0051] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.

[0052] 실시예

[0053] (1) 합성

[0054] J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 17105-17110. 논문을 참조하여 PCN-224를 합성하였고, 구조는 도 1에 나타내었다. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (125 mg), TCPP (meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphine, 25 mg), DMF (50 mL), acetic acid (12.5 mL)를 혼합 후 65 °C에 72 시간 동안 가열하여 PCN-224를 합성하였다. 합성된 PCN-224는 XRD 측정하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다. 또한, 합성된 PCN-224의 질소 흡착 그래프 (77K)는 도 2에 나타내었다.

[0055] (2) 유기인계 농약의 분해 능력 평가

[0056] 합성된 PCN-224 물질의 활성화 과정을 거친 후 아세트나이트릴 수용액 환경에서 유기인계 농약의 분해 능력을 확인하였다. 분해 능력은 시간에 따른 conversion을 ^{31}P NMR로 확인하였다. 또한, MOF-808 및 NU-1000도 PCN-224와 동일한 방법으로 준비하고, 유기인계 농약의 분해 능력을 평가하였다. 모든 촉매는 3 mol%로 적용되었고, 그 결과는 도 4 내지 도 5에 나타내었다.

[0057] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-유기 골격체 중 PCN-224, MOF-808 및 NU-1000의 구조 및 Zr 노드 (node)를 나타낸 것이다. 농약 분해 효율을 비교한 및 Zr node. Zr node의 connectivity가 낮을수록 분해효율이 높은 것이 알려져 있다.

[0058] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 PCN-224, MOF-808, NU-1000의 Paraoxon-ethyl, Dichlorvos, Naled 및 Dicrotophos에 대한 분해 능력을 비교하여 나타낸 것으로, PCN-224는 유기인계 분해 능력이 우수하고, 특히 Paroxon-ethyl, Dichlorvos, Naled의 빠른 분해가 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

[0059] 도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 PCN-224의 Paroxon-ethyl, Dichlorvos, Naled, Dicrotophos의 세 종류의 MOF(PCN-224: blue, MOF-808: yellow, NU-1000: orange)에서의 분해 능력을 비교하여 나타낸 것으로, Dicrotophos를 제외하고 POX, DDVP, Naled의 분해에 대해서 PCN-224(blue)가 가장 높은 분해효

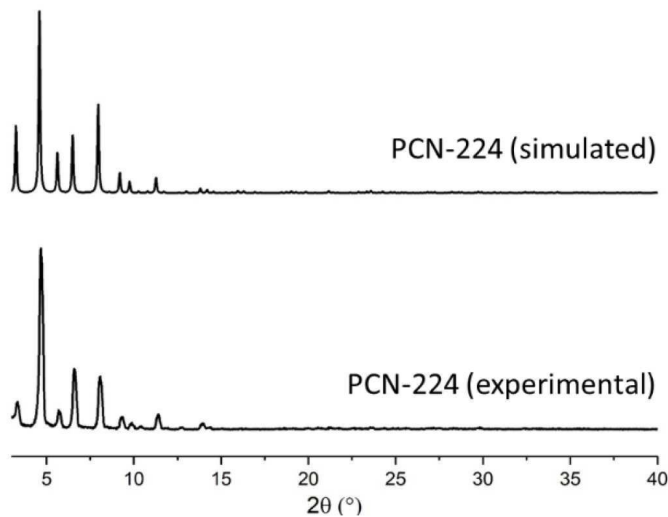
율을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

[0060] 즉, 6 mol%의 촉매를 사용했을 때, PCN-224가 유기인계 농약인 POX, DDVP, Naled를 분해하는 능력이 MOF-808 혹은 NU-1000 보다 우수한 것을 확인하였다. Dicrotophos의 경우 MOF-808 보다 낮은 분해 능력을 나타내고, PCN-224를 이용하면 기존 신경작용제 분해의 최고 수준 물질인 MOF-808 보다 POX, DDVP, Naled의 농약들을 더 효율적으로 분해할 수 있다.

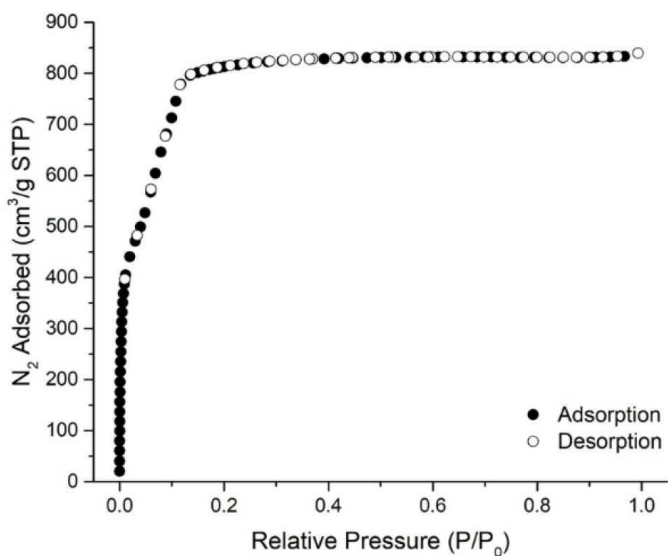
[0061] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

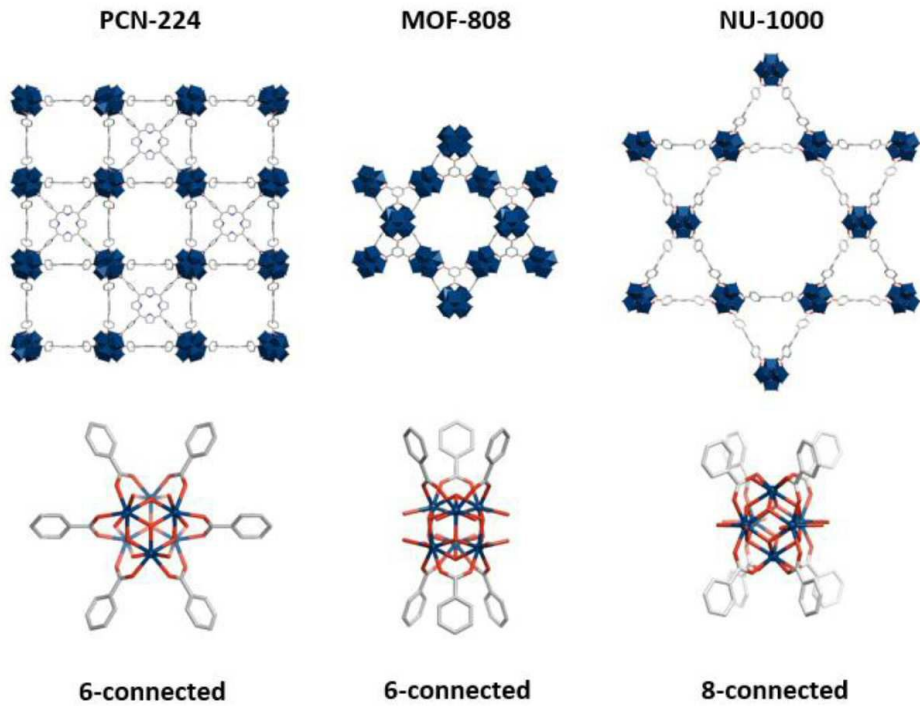
도면1



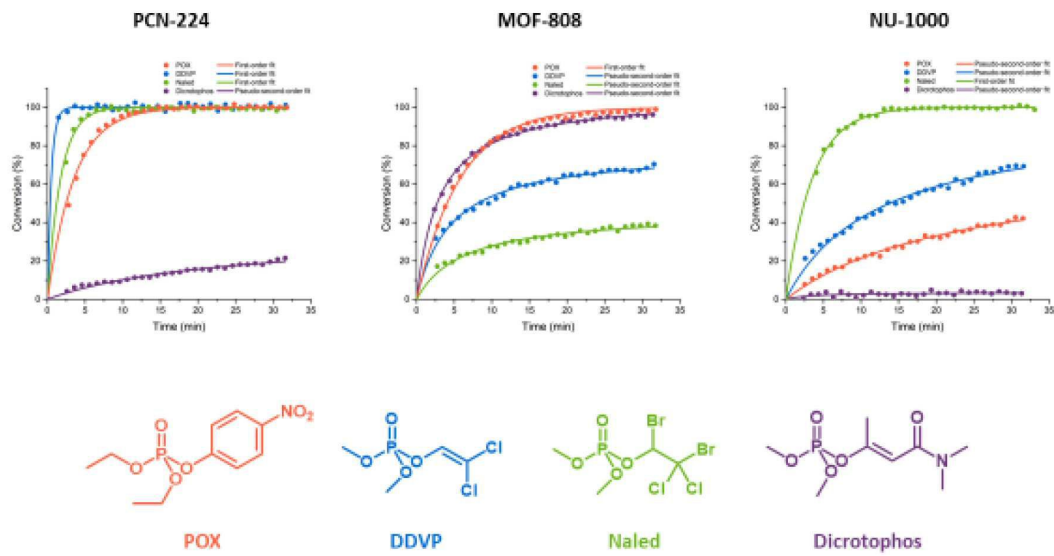
도면2



도면3



도면4



도면5

