(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0113568
(43) 공개일자 2022년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A01N 59/20 (2006.01) *A01N 25/26* (2006.01)
A61L 9/012 (2006.01) *B01D 39/16* (2006.01)
F24F 8/108 (2021.01)
(52) CPC특허분류
A01N 59/20 (2013.01)
A01N 25/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0016614
(22) 출원일자 2021년02월05일
심사청구일자 2021년02월05일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
주식회사 나노이노텍
서울특별시 구로구 디지털로26길 123 ,411호(구로동)
(72) 발명자
김승도
서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 21동 1006호 (서초동, 삼풍아파트)
최성찬
경기도 성남시 분당구 내정로 186, 106동 1404호 (수내동, 파크타운)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김남혁

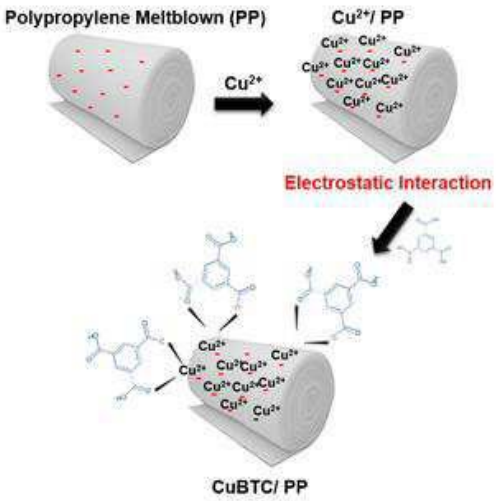
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **항균·항바이러스용 CuBTC-PP 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

항균·항바이러스용 CuBTC-PP 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 폴리프로필렌(Polypropylene) 재질의 헤파(HEPA, High Efficiency Particulate Air) 필터 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는 신규한 항균·항바이러스 물질과 PP에 코팅하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
A61L 9/012 (2013.01)
B01D 39/16 (2013.01)
F24F 8/108 (2021.01)
B01D 2239/0442 (2013.01)
B01D 2239/0471 (2013.01)

(72) 발명자
조성갑
강원도 춘천시 동내면 학곡서1길 19, 301동 404호 (신아아파트)
김의건
서울특별시 동대문구 휘경로 60, 106동 1005호(휘경동, 휘경에스케이뷰)
조성락
서울특별시 강동구 양재대로 1650, 107동 601호(명일동, 래미안 솔베뉴)
최용찬
서울특별시 송파구 삼학사로9길 25-1, 402호(삼전동, 동원빌라)
강은실
강원도 원주시 남원로527번길 61, 102동 201호(명륜동, 단구아파트)
윤소영
강원도 춘천시 옥천길40번길 36, 303호(옥천동, 석양힐빌라)
레티감반
강원도 춘천시 한림대학길 1, 중개의과학연구원 3층 301호 (옥천동, 한림대학교)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌(Polypropylene) 재질의 헤파(HEPA, High Efficiency Particulate Air) 필터 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는, 항균·항바이러스 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)는, 구리이온(Cu^{+2})과 H_3BTC를 반응시켜 제조한 금속 유기체인, 항균·항바이러스 물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항의 항균·항바이러스 물질을 포함하는 공기청정기.

청구항 4

제1항 또는 제2항의 항균·항바이러스 물질을 포함하는 공기조화기.

청구항 5

전구물질 $Cu(NO_3)_2$, H_3BTC, 및 PEG-200를 PP 재질의 HEPA 원단에 반복적으로 도포하는 단계; 및

미반응물을 에탄올로 제거하는 단계;를 포함하는 항균·항바이러스용 CuBTC-PP의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 도포하는 단계는 50 내지 100℃에서 수행되는 것인, 항균·항바이러스용 CuBTC-PP의 제조방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된, 항균·항바이러스용 CuBTC-PP.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 항균·항바이러스용 CuBTC-PP 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 폴리프로필렌(Polypropylene) 재질의 헤파(HEPA, High Efficiency Particulate Air) 필터 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는 신규한 항균·항바이러스 물질과 폴리프로필렌(Polypropylene)에 코팅하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 코로나바이러스로 인해 전 세계적으로 감염자와 사망자가 속출하면서 대유행으로 번지는 추세로서 실내 공기질에 대한 관심이 높아지고 있다. 하지만 현재 개발된 공기청정기는 바이러스와 세균을 처리할 수 있는 특화 공정이 없는 상황으로 항균 및 항바이러스 처리가 가능한 필터 또는 장치를 보유하고 있는 청정기 개발이 절실하다.

[0003] 한편, 공기청정기는 물리적으로 미세먼지를 제거하기 위해 HEPA 필터를 대부분 적용하고 있으며, 일부 병원균 등이 HEPA 필터에 걸러지나, 살처분 기능이 없어 HEPA 필터가 오히려 병원균의 증식처로 이용될 수 있다.

[0004] 일반적으로 구리의 항균·항바이러스 기능은 잘 알려져 있으며, 구리에 의한 세균 및 바이러스 살처분은 두 가지 메커니즘으로 설명하고 있다. 첫째, 구리와 병원균의 직접 접촉에 의한 살균(예, 세포막이 구리이온에 의해 비극성화되면서 파괴), 둘째, 구리에 의해 생성되는 반응성이 탁월한 산화제(예, 하이드록실 라디칼)에 의한 살균 효과를 꼽을 수 있다.

[0005] 하지만, 구리는 대기 중에 노출되면 산화되면서 기능을 상실하는 사례가 많고, 나노 형태의 구리는 뭉치는 현상이 발생하는 문제가 있어, 여전히 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 HEPA 필터에 항균·항바이러스 기능이 있는 CuBTC를 코팅하여 기존의 HEPA 필터의 미세먼지 제거 기능 이외에 항균·항바이러스 기능도 갖는 복합 기능 필터를 개발하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2016-0054086호

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2014-0017316호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 상기한 실정을 고려하여 종래 기술들에서 야기되는 여러 가지 결점 및 문제점들을 해결하고자 하는 것으로서, 구리이온(Cu^{2+})과 H_3BTC를 반응시켜 금속 유기체(Metal-organic framework, MOF)인 CuBTC 적용하여 산화되는 문제와 뭉치는 문제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, CuBTC는 분말형태여서 직접 적용하기 어려운 문제를 기질인 폴리프로필렌(Polypropylene) 재질의 헤파(HEPA, High Efficiency Particulate Air) 필터 표면에 CuBTC를 코팅하여 분말형태 운영으로 인한 CuBTC의 손실을 줄이고 구리의 산화를 방지하여 세균 및 바이러스의 안정적 처리를 가능케 하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, HEPA 필터에 항균·항바이러스 기능이 있는 CuBTC를 코팅하여 기존의 HEPA 필터의 미세먼지 제거 기능 이외에 항균·항바이러스 기능도 갖는 복합 기능 필터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급된 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리프로필렌(Polypropylene) 재질의 헤파(HEPA, High Efficiency Particulate Air) 필터 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는, 항균·항바이러스 물질이 제공된다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)은, 구리이온(Cu^{+2})과 H_3BTC를 반응시켜 제조한 금속 유기체일 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 항균·항바이러스 물질을 포함하는 공기청정기가 제공된다.

[0015] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 항균·항바이러스 물질을 포함하는 공기조화기가 제공된다.

[0016] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 전구물질 $Cu(NO_3)_2$, H_3BTC, 및 PEG-200를 PP 재질의 HEPA 원단에 반복적으로 도포하는 단계, 및 미반응물을 에탄올로 제거하는 단계를 포함하는 항균·항바이러스용 CuBTC-PP의 제조방법이 제공된다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도포하는 단계는 50 내지 100℃에서 수행되는 것일 수 있다.

[0018] 아울러, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 방법에 의해 제조된 항균·항바이러스용 CuBTC-PP가 제

공된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은, 구리가 BTC MOF에서 분리되어 용출이 쉽게 일어나지 않아 구리의 독성 효과를 낮출 수 있는 효과가 있어 보다 광범위하고 융통성 있게 적용할 수 있는 이점이 있다.

[0020] 또한, CuBTC는 표면적이 넓어, 대기 중의 세균과 바이러스의 흡착력이 높고, CuBTC MOF 구조 내부에 세균과 바이러스를 포획한 다음, CuBTC MOF에서 방출된 구리이온이 포획된 세균과 바이러스를 살처분할 수 있는 이점이 있다.

[0021] 또한, CuBTC는 구리이온의 저장소이며, 평형 상태를 유지하면서 지속적으로 소량의 구리이온을 방출하여 환경에 미치는 영향을 최소화하면서 지속적인 살균 효과를 제공할 수 있다.

[0022] 또한, CuBTC는 합성 조건에 따라 공극 크기 조절이 가능하여 처분 대상 세균과 바이러스에 적합한 공극으로 제조하여 선택적으로 세균과 바이러스 처분이 가능하다.

[0023] 또한, CuBTC를 미세먼지 제거 목적의 PP 재질 HEPA 원단에 함침하여 HEPA 필터가 미세먼지 제거 이외에도 항균·항바이러스 기능을 갖는 이점이 있다.

[0024] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급된 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 CuBTC에 의한 세균 및 바이러스 살처분 메커니즘이다.

도 2는 구리이온(Cu^{+2})과 H_3BTC(1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)가 결합하여 CuBTC 생성된 형태의 모식도이다.

도 3은 PP 재질의 HEPA 원단에 CuBTC를 함침하는 롤링 장치 사진이다.

도 4는 전구물질인 $Cu(NO_3)_2$, H_3BTC를 활용하여 PP 재질 HEPA 원단에 CuBTC-PP를 제조하는 메커니즘이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 CuBTC-PP의 제조방법의 순서도이다.

도 6은 Cu와 CuBTC의 대장균 처리율을 비교한 결과이다.

도 7은 수직형 플러그 흐름 반응기로서 구성된 시스템으로 CuBTC-PP의 대장균 처리 효율을 파악하기 위한 공정의 개략적 도면이다.

도 8은 CuBTC-PP에 의한 세균 및 바이러스 살처분 성능을 보여주는 결과로서 PP 재질 HEPA 원단과 CuBTC-PP를 비교 평가한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0027] 본 명세서 전체에 걸쳐서 폴리프로필렌(Polypropylene)은, 폴리프로필렌 또는 PP로 혼용되어 사용된다.

[0028] 또한, 본 발명에 있어서, 헤파 필터는 "High-efficiency particulate air (HEPA) filter"의 두문자어(acryonym)로서, 공기 중의 입경(粒徑, 입자지름)이 >0.3 μm인 입자에 대해 99.97% 이상을 차단하는 공기 여과 장치를 의미하는 것으로, 헤파 필터, HEPA 필터, 헤파 또는 HEPA로 혼용되어 사용된다.

[0029] 또한, 1,3,5-벤젠트리카르복실산(1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)는 1,3,5-벤젠트리카르복실산 또는 BTC로 혼용되어 사용되며, 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)는 구리-1,3,5-벤

젠트리카르복실산, Cu-BTC 또는 CuBTC로 혼용되어 사용된다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 폴리프로필렌(Polypropylene) 재질의 헤파(HEPA, High Efficiency Particulate Air) 필터 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는, 항균·항바이러스 물질이 제공된다.

[0031] 도 2는 구리이온(Cu^{+2})과 H_3BTC(1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)가 결합하여 CuBTC 생성된 형태의 모식도이다. 도 2를 참조하면, 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)는, 구리이온(Cu^{+2})과 H_3BTC를 반응시켜 제조한 금속 유기체로 MOF인 CuBTC를 적용하면, 종래 구리가 대기 중에 노출되면 산화되면서 기능을 상실하고, 나노 형태 구리는 뭉치는 현상을 해결할 수 있다.

[0032] 한편, 도 3은 PP 재질의 HEPA 원단에 CuBTC를 함침하는 롤링 장치 사진으로, 도 3을 참조하면, 기질인 PP 재질의 HEPA 원단에 CuBTC를 코팅하여 적용함으로써, 종래 분말형태 운영으로 인한 CuBTC의 손실을 줄이고 구리의 산화를 방지하여 세균 및 바이러스의 안정적 처리가 가능하다.

[0033] 도 4는 전구물질인 $Cu(NO_3)_2$, H_3BTC를 활용하여 PP 재질 HEPA 원단에 CuBTC-PP를 제조하는 메커니즘으로, 기질인 PP 재질의 HEPA 원단에 구리이온(Cu^{+2})을 도포하면, PP-구리이온(Cu^{+2}) 복합체가 형성되고 이후, BTC(1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)가 구리이온(Cu^{+2})과 결합하면서, 최종적으로 CuBTC-PP가 형성된다.

[0034] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 CuBTC-PP의 제조방법의 순서도이다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 다른 일 실시예에 따라, 전구물질 $Cu(NO_3)_2$, H_3BTC, 및 PEG-200를 PP 재질의 HEPA 원단에 반복적으로 도포하는 단계(S10) 및 미반응물을 에탄올로 제거하는 단계(S20)을 포함하는 항균·항바이러스용 CuBTC-PP의 제조방법이 제공된다.

[0035] 이때, 전구물질 $Cu(NO_3)_2$, H_3BTC, 및 PEG-200를 PP 재질의 HEPA 원단에 반복적으로 도포하는 단계(S10)는, 도 3과 같이 PP 재질의 HEPA 원단를 롤링 기계에 연속적으로 투입하면서 CuBTC 전구물질을 PP 도포하는 것으로, 이때 상기 CuBTC 전구물질은 $Cu(NO_3)_2$, H_3BTC, PEG-200이며, 이를 PP 폼(Foam)에 코팅하는 방식이다. 한편 PP 롤링 기계에 연속적으로 투입하면서 전구물질을 도포할 수 있으며, 이때, 속도는 10 내지 20 rpm 이거나 바람직하게는 15 rpm일 수 있으며 상기 속도 범위를 만족하는 경우 CuBTC 물질이 뭉치지 않고 PP 재질의 HEPA 원단 폼에 균일하게 코팅될 수 있다.

[0036] 또한, PP 재질의 HEPA는 소위 Melt-Blown 방식을 통해 합성되며 표면에 음전하를 띠고 있다. 이로 인해 물리적 제거 이외에도 미세먼지 등과 정전기적 반응에 의한 흡착이 일어나는 장점을 갖고 있다. HEPA 필터 표면에 CuBTC의 함침은 정전기적 반응에 의한 것으로 HEPA 원단에 전구물질인 $Cu(NO_3)_2$를 바르면 Cu^{+2}가 HEPA 원단의 음전하에 의해 정전기적으로 이끌리면서 HEPA 원단 표면에 안착되고, 그 다음으로 H_3BTC를 도포하면 Cu^{+2}가 H_3BTC의 Trimesic Acid와 반응하면서 CuBTC 나노입자가 HEPA 원단 표면에 형성된다

[0037] 상기 도포하는 단계는 50 내지 100℃에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 80℃에서 수행될 수 있고, 상기 온도 범위를 만족하는 경우 전구물질의 변형되지 않으면서 PP 재질의 HEPA 폼에 균일하게 코팅될 수 있기 때문이다.

[0038] 한편, 상기 PP 재질의 HEPA를 롤링 기계에 연속적으로 투입하면서 CuBTC 전구물질을 PP 재질의 HEPA에 도포하는 단계는 반복적으로 수행될 수 있으며, 이는 CuBTC는 표면적이 넓혀 대기 중의 세균과 바이러스의 흡착력이 높히기 위함이다.

[0039] 도 1은 CuBTC에 의한 세균 및 바이러스 살처분 메커니즘으로, CuBTC MOF 구조 내부에 세균과 바이러스를 포획한 다음, CuBTC MOF에서 방출된 구리이온이 포획된 세균과 바이러스를 살처분할 수 있다.

[0040] 일반적으로 구리는 독성이 있는 물질로서 금속 상태의 경우 수용액에서 농도를 0.05g/L 이하로 규정하고 있는 반면에 CuBTC는 10g/L 이하에서는 유해하지 않은 것으로 알려졌다. 즉 구리가 BTC MOF에서 분리되어 용출이 쉽게 일어나지 않음을 시사하고 있다. 그러므로 본 발명에 따른 CuBTC-PP는 구리의 독성 효과를 낮출 수 있는 효과가 있어 보다 광범위하고 융통성 있게 적용할 수 있다.

[0041] 또한, CuBTC는 구리이온의 저장소이며, 평형 상태를 유지하면서 지속적으로 소량의 구리이온을 방출하여 환경에 미치는 영향을 최소화하면서 지속적인 살균 효과를 갖게 된다.

[0042] 한편, CuBTC는 합성 조건에 따라 공극 크기 조절이 가능하여 처분 대상 세균과 바이러스에 적합한 공극으로 제조하여 선택적으로 세균과 바이러스 처분이 가능하다.

[0043] 상기 미반응물을 에탄올로 제거하는 단계(S20)는, 반복적으로 도포 작업을 수행하여 CuBTC-PP를 완성하고 미반응물은 에탄올로 제거하는 단계로 CuBTC-PP의 순도를 높이는 단계이다.

[0044] 도 7은 수직형 플러그 흐름 반응기로서 구성된 시스템으로 CuBTC-PP의 대장균 처리 효율을 파악하기 위한 공정의 개략적 도면이다.

[0045] 한편, 본 발명의 다른 일 실시예에 따라 전술한 CuBTC-PP를 포함하는 필터, 여과막, 여과기, 공기청정기, 에어컨, 공기조화기 등이 제공될 수 있다.

[0047] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하나 하기 실시예에 의해 본 발명이 제한되지 아니함은 자명하다.

[0049] 실시예

[0050] PP 재질의 HEPA 원단(10 cm x 6 cm)을 80℃ 롤링 기계(Hot Rolling Machine MSK-HRP-01)에 15rpm 속도로 연속적으로 투입하면서, 전구물질($Cu(NO_3)_2$(2.16g), H_3BTC(2.16g), PEG-200(1㎖))을 도포하여 코팅하였다. 이후, 도포 작업을 5회 반복한 후, 미반응물을 에탄올로 제거하여 CuBTC-PP를 제조하였다.

[0052] 도 6은 Cu와 CuBTC의 대장균 처리율을 비교한 결과이다. 도 6을 참조하면, CuBTC가 Cu 보다 대장균 처리효과가 더 좋음을 보여주고 있다.

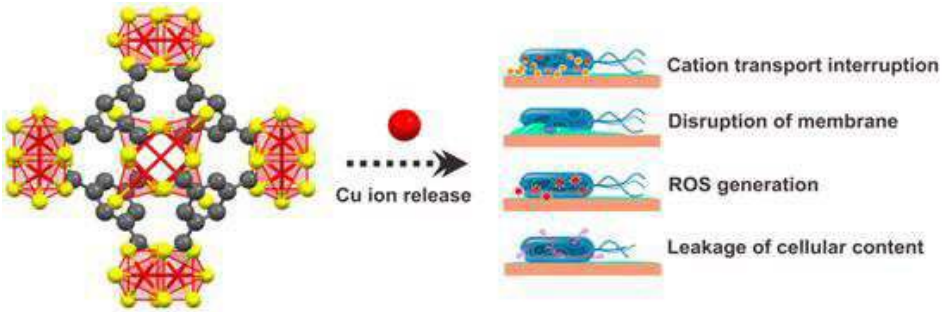
[0053] 한편, 도 8은 CuBTC-PP 의한 세균 및 바이러스 살처분 성능을 보여주는 결과로서 PP 재질 HEPA 원단과 CuBTC-PP를 비교 평가한 것이다.

[0054] 도 8은 에어로졸 상태로 대장균을 PP 재질 HEPA 원단과 CuBTC-PP에 분사 접촉시킨 다음 시간별로 대장균 증식 상황을 관찰한 것으로 시간에 따라(접촉 이후 2, 17, 32, 47분 경과) 대장균 개체수가 감소하는 것을 도시하고 있다. 비교군인 PP 재질 HEPA 원단에서는 대장균 개체수 감소가 47분 경과한 경우 초기 개체 수 대비하여 49% 정도가 감소한 것으로 나타났다. 그러나 실제로는 이 감소도 대장균의 살균에 의한 것이라고 보다는 PP 재질 HEPA 원단에 의한 물리적 제거라고 추정된다. 실시예인 CuBTC-PP의 경우는 2분만에 94%가 제거되고, 47분에는 100% 제거됨을 알 수 있다. 즉 PP 재질 HEPA 원단에 Cu-BTC를 코팅한 경우가 PP 재질 HEPA 원단 보다 대장균 처리 성능이 탁월함을 알 수 있다.

[0055] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



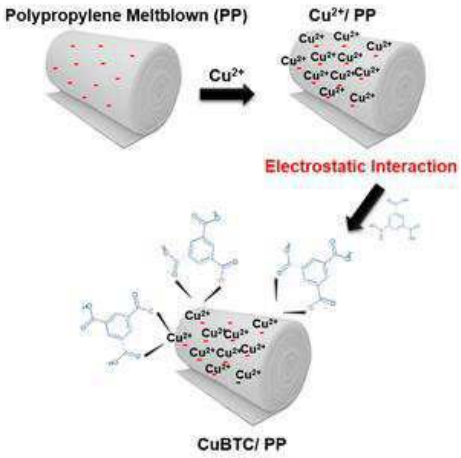
도면2


Cu2+
1,3,5-Benzenetricarboxylic acid
(H3BTC)
Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate
(CuBTC)

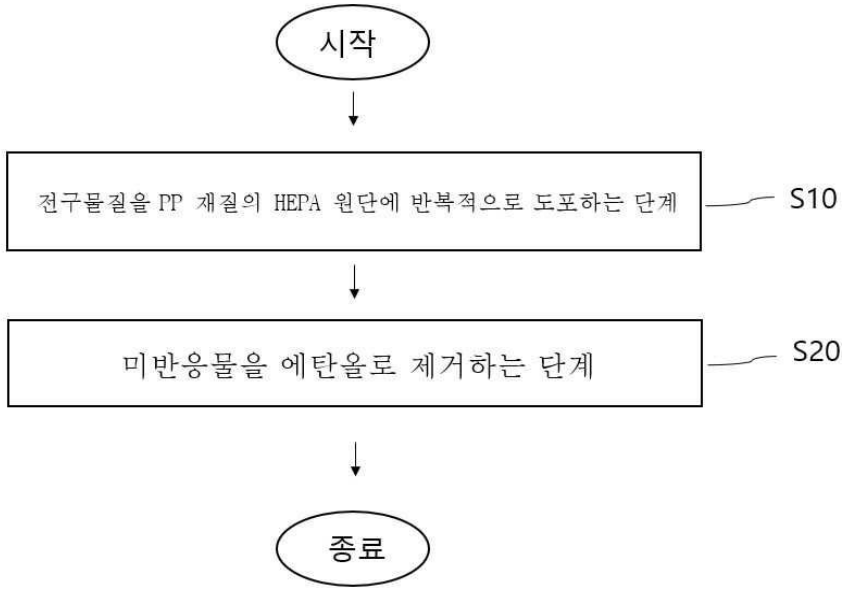
도면3


HEPA filter
Temperature
Hot-pressing
15.0
Rolling speed

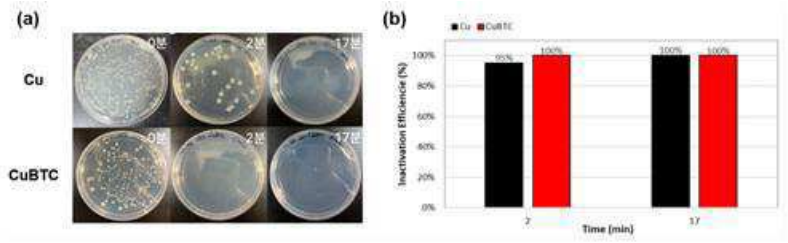
도면4


Polypropylene Meltblown (PP)
Cu2+
Cu2+/ PP
Electrostatic Interaction
CuBTC/ PP

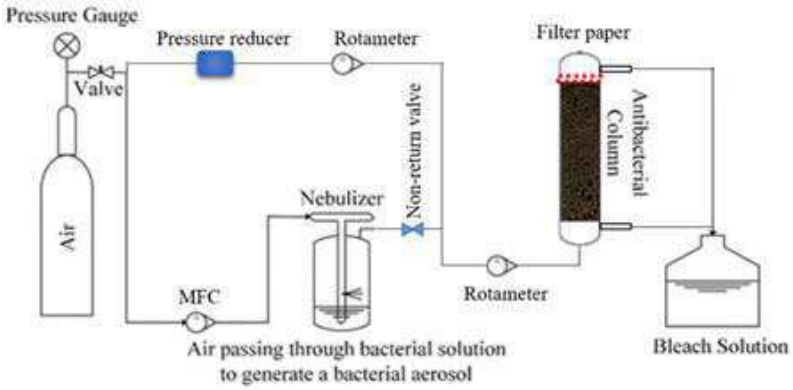
도면5



도면6



도면7



도면8

