

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0102205

(43) 공개일자 2022년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A01N 59/20 (2006.01) A01N 25/22 (2006.01)

A01N 25/26 (2006.01) A61L 9/012 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01) C04B 41/49 (2006.01)

C04B 41/84 (2006.01) F24F 1/0328 (2019.01)

(52) CPC특허분류

A01N 59/20 (2013.01)

A01N 25/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0003919

(22) 출원일자 2021년01월12일

심사청구일자 2021년01월12일

(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

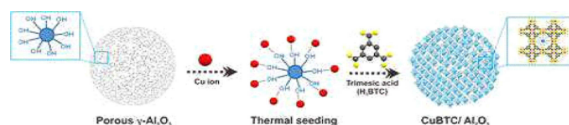
전체 청구항 수 : 총 8 항

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

(57) 요약

항균·항바이러스용 CuBTC-PMF 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 알루미나 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는 신규한 항균·항바이러스 물질에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

A01N 25/26 (2013.01)

A61L 9/012 (2013.01)

C04B 35/10 (2013.01)

C04B 41/49 (2013.01)

C04B 41/84 (2013.01)

F24F 1/0328 (2019.02)

(72) 발명자

조성갑

강원도 춘천시 동내면 학곡서1길 19, 301동 404호
(신아아파트)

김의건

서울특별시 동대문구 휘경로 60, 106동 1005호(휘
경동, 휘경에스케이뷰)

조성락

서울특별시 강동구 양재대로 1650, 107동 601호(명
일동, 래미안 솔베뉴)

최용찬

서울특별시 송파구 삼학사로9길 25-1, 402호(삼전
동, 동원빌라)

강은실

강원도 원주시 남원로527번길 61, 102동 201호(명
륜동, 단구아파트)

윤소영

강원도 춘천시 옥천길40번길 36, 303호(옥천동, 석
양힐빌라)

레티감반

강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교 중개의과
학연구원 3층 301호 (옥천동)

명세서

청구범위

청구항 1

알루미나 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠티카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는, 항균·항바이러스 물질.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 구리-1,3,5-벤젠티카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)는, H_3BTC 과 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 을 반응시켜 제조한 유기 금속체인, 항균·항바이러스 물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항의 항균·항바이러스 물질을 포함하는 공기청정기.

청구항 4

$\gamma-Al_2O_3$ 구체(Bead)를 증류수로 세척하고, 머플 퍼너스(Muffle Furnace)에서 소성시키는 단계;

H_3BTC 을 물과 에탄올의 혼합용액에 넣은 다음 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 를 혼합하여 CuBTC 용액을 준비하는 단계;

상기 CuBTC 용액과 $\gamma-Al_2O_3$ 구체를 혼합한 다음 가압처리 하는 단계; 및

세척하여 건조하는 단계;를 포함하는 CuBTC- Al_2O_3 의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 소성은 150 내지 250℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 수행되는 것인, CuBTC- Al_2O_3 의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 물과 에탄올의 부피비는 1:0.5 내지 1:2인, CuBTC- Al_2O_3 의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 가압처리 단계는 100 내지 150℃에서 15내지 25시간 동안 수행되는 것인, CuBTC- Al_2O_3 의 제조방법.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된, 항균·항바이러스용 CuBTC-Al₂O₃.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 항균·항바이러스용 CuBTC-Al₂O₃ 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 알루미늄 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는 신규한 항균·항바이러스 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 코로나바이러스로 인해 전 세계적으로 감염자와 사망자가 속출하면서 대유행으로 번지는 추세로서 실내 공기질에 대한 관심이 높아지고 있다. 현재 공기청정기는 바이러스와 세균을 처리할 수 있는 특화 공정이 없는 상황으로 항균 및 항바이러스 처리가 가능한 필터 또는 장치를 보유하고 있는 청정기 개발이 절실하다.

[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 비극성화 되면서 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 묻치는 현상이 발생하는 문제가 있어, 여전히 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다.

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 H₃BTC를 반응시켜 금속 유기체(Metal-organic framework, MOF)인 CuBTC 적용하여 산화되는 문제와 묻치는 문제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, CuBTC는 분말형태여서 직접 적용하기 어려운 문제를 기질인 알루미늄에 CuBTC를 코팅하여 분말형태 운영으로 인한 CuBTC의 손실을 줄이고 구리의 산화를 방지하여 세균 및 바이러스의 안정적 처리를 가능케 하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 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, 알루미늄 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠

트리카르복실산(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)는, H_3BTC 과 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 을 반응시켜 제조한 유기금속체일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 항균·항바이러스 물질을 포함하는 공기청정기가 제공된다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, $\gamma-Al_2O_3$ 구체(Bead)를 증류수로 세척하고, 머플 퍼너스(Muffle Furnace)에서 소성시키는 단계, H_3BTC 을 물과 에탄올의 혼합용액에 넣은 다음 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 를 혼합하여 CuBTC 용액을 준비하는 단계, 상기 CuBTC 용액과 $\gamma-Al_2O_3$ 구체를 혼합한 다음 가압처리 하는 단계 및 세척하여 건조하는 단계;를 포함하는 CuBTC- Al_2O_3 의 제조방법이 제공된다.
- [0016] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 소성은 150 내지 250℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 물과 에탄올의 부피비는 1:0.5 내지 1:2일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 가압처리 단계는 100 내지 150℃에서 15내지 25시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0019] 아울러, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 방법에 의해 제조된 항균·항바이러스용 CuBTC- Al_2O_3 가 제공된다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명은, 구리가 BTC- Al_2O_3 에서 분리되어 용출이 쉽게 일어나지 않아 구리의 독성 효과를 낮출 수 있는 효과가 있어 보다 광범위하고 융통성 있게 적용할 수 있는 이점이 있다.
- [0022] 또한, CuBTC는 표면적이 넓어, 대기 중의 세균과 바이러스의 흡착력이 높고, CuBTC- Al_2O_3 구조 내부에 세균과 바이러스를 포획한 다음, CuBTC- Al_2O_3 에서 방출된 구리이온이 포획된 세균과 바이러스를 살처분할 수 있는 이점이 있다.
- [0023] 또한, CuBTC는 구리이온의 저장소이며, 평형 상태를 유지하면서 지속적으로 소량의 구리이온을 방출하여 환경에 미치는 영향을 최소화하면서 지속적인 살균 효과를 제공할 수 있다.
- [0024] 또한, CuBTC는 합성 조건에 따라 공극 크기 조절이 가능하여 처분 대상 세균과 바이러스에 적합한 공극으로 제조하여 선택적으로 세균과 바이러스 처분이 가능하다.
- [0025] 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

- [0027] 도 1은 구리($Cu(NO_3)_2$)와 H_3BTC (1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)가 결합하여 CuBTC가 생성된 형태의 모식도이다.
- 도 2는 Al_2O_3 , 구리, BTC를 합성하여 CuBTC- Al_2O_3 를 제조하는 반응 메커니즘이다.
- 도 3은 CuBTC에 의한 세균 및 바이러스 살처분 메커니즘이다.
- 도 4는 수직형 플러그 흐름 반응기로서 시스템을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 5는, H_3BTC , $Cu(NO_3)_2$ 와 CuBTC의 대장균 살균 효과를 비교한 것이다.

도 6은, Al_2O_3 와 Al_2O_3 에 CuBTC를 코팅한 시료의 대장균 살균 효과를 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 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.
- [0029] 본 명세서 전체에 걸쳐서 알루미늄은 Al_2O_3 로 혼용하여 사용된다. 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-벤젠트리카르복실산, Cu-BTC 또는 CuBTC로 혼용되어 사용된다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 알루미늄 표면 코팅된 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는, 항균·항바이러스 물질이 제공된다. 도 1은 구리($Cu(NO_3)_2$)와 H_3BTC (1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)가 결합하여 CuBTC 생성된 형태의 모식도이다. 도 1을 참조하면, 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)는, H_3BTC 과 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 를 반응시켜 제조한 금속 유기체로 MOF인 CuBTC를 적용하면, 종래 구리가 대기 중에 노출되면 산화되면서 기능을 상실하고, 나노 형태 구리는 뭉치는 현상을 해결할 수 있다.
- [0031] 도 2는 Al_2O_3 , 구리, BTC를 합성하여 CuBTC- Al_2O_3 를 제조하는 반응 메커니즘으로, 본 발명의 일 실시예에 따른, CuBTC- Al_2O_3 의 제조방법은 $\gamma-Al_2O_3$ 구체(Bead)를 증류수로 세척하고, 머플 퍼너스(Muffle Furnace)에서 소성시키는 단계, H_3BTC 을 물과 에탄올의 혼합용액에 넣은 다음 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 를 혼합하여 CuBTC 용액을 준비하는 단계, 상기 CuBTC 용액과 $\gamma-Al_2O_3$ 구체를 혼합한 다음 가압처리 하는 단계 및 세척하여 건조하는 단계를 포함한다.
- [0032] 이때, $\gamma-Al_2O_3$ 구체(Bead)를 증류수로 세척하고, 머플 퍼너스(Muffle Furnace)에서 소성시키는 단계는 $\gamma-Al_2O_3$ 구체(Bead)를 1차적으로 증류수로 세척하고, 수분과 잔류 오염물 제거를 위해 머플 퍼너스(Muffle Furnace)에서 150 내지 250℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 소성하거나, 바람직하게는 200℃에서 2시간 동안 소성하는 단계이다. 이때, 상기 소성 온도 및 시간 범위를 동시에 충족하지 못하는 경우 다공성의 $\gamma-Al_2O_3$ 구체(Bead) 표면이 변형되거나, 성분이 변성될 우려가 있다.
- [0033] 한편, H_3BTC 을 물과 에탄올의 혼합용액에 넣은 다음 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 를 혼합하여 CuBTC 용액을 준비하는 단계는, H_3BTC 을 일정량을 물과 에탄올이 일정 부피비로 혼합된 용액에 넣은 다음 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 일정량을 혼합하여 CuBTC 용액을 제조하는 단계이다.
- [0034] 이때, 물과 에탄올의 부피비는 1:0.5 내지 1:2이거나 바람직하게는 1:1일 수 있으며, 상기 부피비를 만족하는 경우 H_3BTC 의 용해도 및 CuBTC 용액의 수율이 향상되는 이점이 있다.
- [0035] 한편, CuBTC 용액과 $\gamma-Al_2O_3$ 구체를 혼합한 다음 가압처리 하는 단계는, 위에서 준비된 CuBTC 용액과 일정량의 $\gamma-Al_2O_3$ 구체를 혼합한 다음 100 ℓ 오토클레이브(Autoclave)에 투입하여 100 내지 150℃에서 15내지 25시간 동안 가압 처리하는 단계이다.
- [0036] 이때, 상기 가압처리 조건은 100 내지 150℃에서 15내지 25시간이고, 바람직하게는 110℃에서 20시간 동안 수행될 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 CuBTC와 $\gamma-Al_2O_3$ 구체의 변형 및 변성을 방지할 수 있다.
- [0037] 한편, 세척하여 건조하는 단계는 오토클레이브한 물질을 상온으로 낮춘 다음 초순수 물로 씻고 12시간 동안 자연 건조 시켜 CuBTC- Al_2O_3 를 제조하는 단계이다.

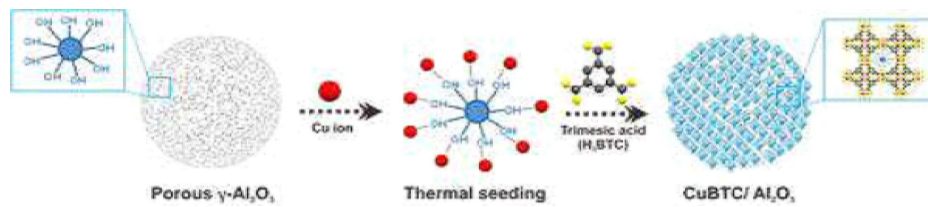
- [0038] 도 3은 CuBTC에 의한 세균 및 바이러스 살처분 메커니즘으로, CuBTC MOF 구조 내부에 세균과 바이러스를 포획한 다음, CuBTC MOF에서 방출된 구리이온이 포획된 세균과 바이러스를 살처분할 수 있다.
- [0039] 일반적으로 구리는 독성이 있는 물질로서 금속 상태의 경우 수용액에서 농도를 0.05g/L 이하로 규정하고 있는 반면에 CuBTC는 10g/L 이하에서는 유해하지 않은 것으로 알려졌다. 즉 구리가 BTC MOF에서 분리되어 용출이 쉽게 일어나지 않음을 시사하고 있다. 그러므로 본 발명에 따른 CuBTC-PMF는 구리의 독성 효과를 낮출 수 있는 효과가 있어 보다 광범위하고 융통성 있게 적용할 수 있다.
- [0040] 또한, CuBTC는 구리이온의 저장소이며, 평형 상태를 유지하면서 지속적으로 소량의 구리이온을 방출하여 환경에 미치는 영향을 최소화하면서 지속적인 살균 효과를 갖게 된다.
- [0041] 한편, CuBTC는 합성 조건에 따라 공극 크기 조절이 가능하여 처분 대상 세균과 바이러스에 적합한 공극으로 제조하여 선택적으로 세균과 바이러스 처분이 가능하다.
- [0042] 도 4는 수직형 플러그 흐름 반응기로서 시스템을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0043] 한편, 본 발명의 다른 일 실시예에 따라 전술한 CuBTC-Al₂O₃를 포함하는 필터, 여과막, 여과기, 공기청정기, 에어컨 등이 제공될 수 있다.
- [0045] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하나 하기 실시예에 의해 본 발명이 제한되지 아니함은 자명하다.
- [0047] 실시예
- [0048] γ-Al₂O₃ 구체(Bead)를 증류수로 세척하고, 수분과 잔류 오염물 제거를 위해 머플 퍼너스(Muffle Furnace)에서 200℃에서 2시간 동안 소성하였다. H₃BTC 0.8775kg을 물과 에탄올 부피 비율이 50:50인 100 ℓ 용액에 넣은 다음 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 1.7999 kg를 혼합하여 CuBTC 용액을 준비하였다. 이렇게 준비된 CuBTC 용액과 16.666 kg의 γ-Al₂O₃ 구체를 혼합한 다음 100 ℓ Autoclave에 투입하여 110℃에서 20시간 동안 Autoclave 한다(가압 처리한다). Autoclave 한 물질을 상온으로 낮춘 다음 초순수 물로 씻은 다음 12시간 동안 자연 건조시켜 CuBTC-Al₂O₃을 제조하였다.
- [0049] 도 5는 H₃BTC, Cu(NO₃)₂와 CuBTC의 대장균 살균 효과를 비교 실험한 결과로서 대장균을 H₃BTC, Cu(NO₃)₂, CuBTC와 접촉한 다음에 2분, 17분, 32분, 47분 지난 다음에 대장균 생존율을 관찰한 것으로 2분이 경과한 경우에도 대장균이 급격히 감소함을 알 수 있고, CuBTC가 H₃BTC 보다 대장균 살균 효과가 훨씬 탁월함을 알 수 있다.
- [0050] 도 6은 Al₂O₃와 Al₂O₃에 CuBTC를 코팅한 시료의 대장균 살균 효과를 비교 실험한 결과로서 대장균을 Al₂O₃와 Al₂O₃에 CuBTC 코팅 시료와 접촉한 다음에 2분, 17분, 32분, 47분 경과 이후에 대장균 생존율을 관찰한 것으로 17분이 경과한 경우에도 대장균이 급격히 감소함을 알 수 있고, Al₂O₃에 CuBTC를 코팅한 시료가 코팅하지 않은 Al₂O₃보다 대장균 살균 효과가 훨씬 탁월함을 알 수 있다.
- [0052] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 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

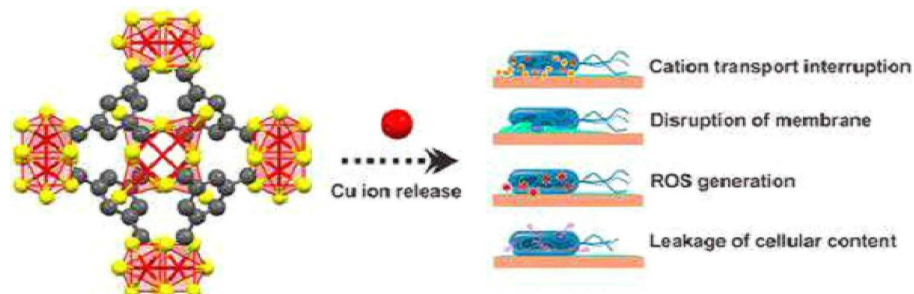
도면1



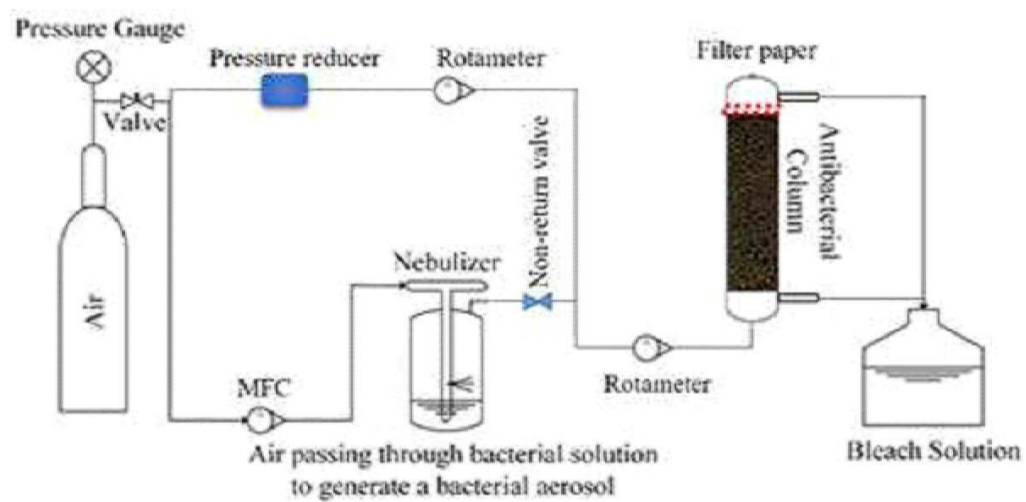
도면2



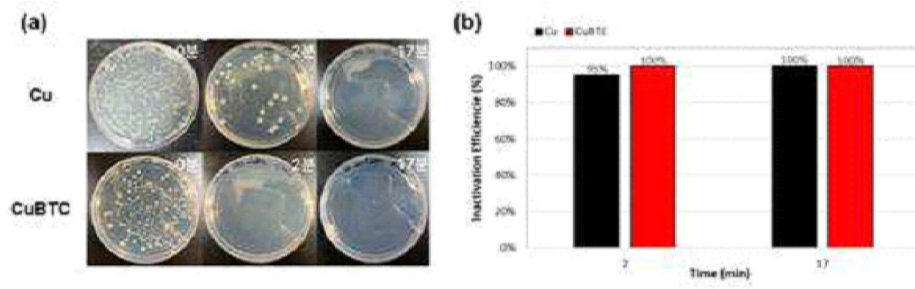
도면3



도면4



도면5



도면6

