

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0102204

(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)*F24F 1/0328* (2019.01)

(52) CPC특허분류

A01N 59/20 (2013.01)*A01N 25/22* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0003918

(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

김승도서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 21동 1006호
(서초동, 삼풍아파트)**레티감반**강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교 중개의
과학연구원 3층 301호 (옥천동)**강은실**강원도 원주시 남원로527번길 61, 102동 201호(명
륜동, 단구아파트)

(74) 대리인

김남혁

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **항균·항바이러스용 CuBTC-PMF 및 이의 제조방법****(57) 요약**

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

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

A01N 25/26 (2013.01)

A61L 9/012 (2013.01)

F24F 1/0328 (2019.02)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리멜라민-포름알데히드(Polymelamine-formaldehyde, PMF) 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠티카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는, 항균·항바이러스 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 구리-1,3,5-벤젠티카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)는, 구리이온(Cu^{+2})과 H_3BTC 를 반응시켜 제조한 금속 유기체인, 항균·항바이러스 물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항의 항균·항바이러스 물질을 포함하는 공기청정기.

청구항 4

전구물질 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H_3BTC , 및 PEG-200를 폴리멜라민-포름알데히드에 반복적으로 도포하는 단계; 및 미반응물을 에탄올로 제거하는 단계;를 포함하는 항균·항바이러스용 CuBTC-PMF의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

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

청구항 6

제4항 또는 제5항 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된, 항균·항바이러스용 CuBTC-PMF.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 항균·항바이러스용 CuBTC-PMF 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 폴리멜라민-포름알데히드(Polymelamine-formaldehyde, PMF) 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠티카르복실산(Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu-BTC)을 포함하는 신규한 항균·항바이러스 물질과 PMF에 코팅하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 하지만, 구리는 대기 중에 노출되면 산화되면서 기능을 상실하는 사례가 많고, 나노 형태의 구리는 몸치는 현상이 발생하는 문제가 있어, 여전히 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2016-0054086호

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2014-0017316호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명은 상기한 실정을 고려하여 종래 기술들에서 야기되는 여러 가지 결점 및 문제점들을 해결하고자 하는 것으로서, 구리이온(Cu^{2+})과 H_3BTC 를 반응시켜 금속 유기체(Metal-organic framework, MOF)인 CuBTC 적용하여 산화되는 문제와 몸치는 문제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, CuBTC는 분말형태여서 직접 적용하기 어려운 문제를 기질인 PMF에 CuBTC를 코팅하여 분말형태 운영으로 인한 CuBTC의 손실을 줄이고 구리의 산화를 방지하여 세균 및 바이러스의 안정적 처리를 가능케 하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 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

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리멜라민-포름알데히드(Polymelamine-formaldehyde, PMF) 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산($\text{Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid}$, CuBTC)을 포함하는, 항균·항바이러스 물질이 제공된다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산($\text{Cu-1,3,5-Benzenetricarboxylic acid}$)는, 구리이온(Cu^{+2})과 H_3BTC 를 반응시켜 제조한 금속 유기체일 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 항균·항바이러스 물질을 포함하는 공기청정기가 제공된다.

[0012] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 전구물질 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H_3BTC , 및 PEG-200를 폴리멜라민-포름알데히드에 반복적으로 도포하는 단계; 및 미반응물을 에탄올로 제거하는 단계;를 포함하는 항균·항바이러스용 CuBTC-PMF의 제조방법이 제공된다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도포하는 단계는 50 내지 100℃에서 수행되는 것일 수 있다.

[0014] 아울러, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 방법에 의해 제조된 항균·항바이러스용 CuBTC-PMF가 제공된다.

발명의 효과

[0015] 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.

[0016] 또한, CuBTC는 표면적이 넓어, 대기 중의 세균과 바이러스의 흡착력이 높고, CuBTC MOF 구조 내부에 세균과 바

이러스를 포획한 다음, CuBTC MOF에서 방출된 구리이온이 포획된 세균과 바이러스를 살처분할 수 있는 이점이 있다.

[0017] 또한, CuBTC는 구리이온의 저장소이며, 평형 상태를 유지하면서 지속적으로 소량의 구리이온을 방출하여 환경에 미치는 영향을 최소화하면서 지속적인 살균 효과를 제공할 수 있다.

[0018] 또한, CuBTC는 합성 조건에 따라 공극 크기 조절이 가능하여 처분 대상 세균과 바이러스에 적합한 공극으로 제조하여 선택적으로 세균과 바이러스 처분이 가능하다.

[0019] 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

[0020] 도 1은 구리이온(Cu^{+2})과 H₃BTC(1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)가 결합하여 CuBTC 생성된 형태의 모식도이다.

도 2는 PMF 기질에 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu -1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu -BTC)를 도포하는 방식의 모식도이다.

도 3은 PMF, 구리, BTC를 합성하여 CuBTC/PMF를 제조하는 반응 메커니즘이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 CuBTC-PMF의 제조방법의 순서도이다.

도 5는 본 발명에 적용할 수 있는 롤링 기계의 실제 사진이다.

도 6은 CuBTC에 의한 세균 및 바이러스 살처분 메커니즘이다.

도 7은 수직형 플러그 흐름 반응기로서 시스템을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 8은 PMF와 Cu -BTC-PMF의 대장균 살균 효과를 비교 실험한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 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.

[0022] 본 명세서 전체에 걸쳐서 폴리멜라민-포름알데히드((Polymelamine-formaldehyde)는 폴리멜라민-포름알데히드 또는 PMF로 혼용하여 사용된다.

[0023] 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.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 폴리멜라민-포름알데히드(Polymelamine-formaldehyde, PMF) 표면에 코팅된 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu -1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu -BTC)를 포함하는, 항균·항바이러스 물질이 제공된다. 도 1은 구리이온(Cu^{+2})과 H₃BTC(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, 구리이온(Cu^{+2})과 H₃BTC를 반응시켜 제조한 금속 유기체로 MOF인 CuBTC를 적용하면, 종래 구리가 대기 중에 노출되면 산화되면서 기능을 상실하고, 나노 형태 구리는 뭉치는 현상을 해결할 수 있다.

[0025] 한편, 도 2는 PMF 기질에 구리-1,3,5-벤젠트리카르복실산(Cu -1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, Cu -BTC)를 도포하는 방식의 모식도로, 도 2를 참조하면, 기질인 PMF에 CuBTC를 코팅하여 적용함으로써, 종래 분말형태 운용으로 인한 CuBTC의 손실을 줄이고 구리의 산화를 방지하여 세균 및 바이러스의 안정적 처리가 가능하다.

- [0026] 도 3은 PMF, 구리, BTC를 합성하여 CuBTC/PMF를 제조하는 반응 메커니즘으로, 기질인 PMF에 구리이온(Cu^{+2})을 도포하면, PMF-구리이온(Cu^{+2}) 복합체가 형성되고 이후, BTC(1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)가 구리이온(Cu^{+2})과 결합하면서, 최종적으로 CuBTC-PMF가 형성된다.
- [0027] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 CuBTC-PMF의 제조방법의 순서도이다. 도 4를 참조하면, 본 발명의 다른 일 실시예에 따라, 전구물질 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H_3BTC , 및 PEG-200를 폴리멜라민-포름알데히드에 반복적으로 도포하는 단계(S10) 및 미반응물을 에탄올로 제거하는 단계(S20)을 포함하는 항균·항바이러스용 CuBTC-PMF의 제조방법이 제공된다.
- [0028] 이때, 전구물질 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H_3BTC , 및 PEG-200를 폴리멜라민-포름알데히드에 반복적으로 도포하는 단계(S10)는, 도 2와 같이 PMF를 롤링 기계에 연속적으로 투입하면서 CuBTC 전구물질을 PMF 도포하는 것으로, 이때 상기 CuBTC 전구물질은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H_3BTC , PEG-200이며, 이를 PMF 폼(Foam)에 코팅하는 방식이다. 한편 도 5는 본 발명에 적용할 수 있는 롤링 기계의 실제 사진으로, PMF를 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 PMF 폼에 균일하게 코팅될 수 있다.
- [0029] 상기 도포하는 단계는 50 내지 100℃에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 80℃에서 수행될 수 있고, 상기 온도 범위를 만족하는 경우 전구물질의 변형되지 않으면서 PMF 폼에 균일하게 코팅될 수 있기 때문이다.
- [0030] 한편, 상기 PMF를 롤링 기계에 연속적으로 투입하면서 CuBTC 전구물질을 PMF 도포하는 단계는 반복적으로 수행될 수 있으며, 이는 CuBTC는 표면적이 넓혀 대기 중의 세균과 바이러스의 흡착력이 높히기 위함이다.
- [0031] 도 6은 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.
- [0032] 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.
- [0033] 또한, CuBTC는 구리이온의 저장소이며, 평형 상태를 유지하면서 지속적으로 소량의 구리이온을 방출하여 환경에 미치는 영향을 최소화하면서 지속적인 살균 효과를 갖게 된다.
- [0034] 한편, CuBTC는 합성 조건에 따라 공극 크기 조절이 가능하여 처분 대상 세균과 바이러스에 적합한 공극으로 제조하여 선택적으로 세균과 바이러스 처분이 가능하다.
- [0035] 상기 미반응물을 에탄올로 제거하는 단계(S20)는, 반복적으로 도포 작업을 수행하여 CuBTC-PMF를 완성하고 미반응물은 에탄올로 제거하는 단계로 CuBTC-PMF의 순도를 높이는 단계이다.
- [0036] 도 7은 수직형 플러그 흐름 반응기로서 시스템을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0037] 한편, 본 발명의 다른 일 실시예에 따라 전술한 CuBTC-PMF를 포함하는 필터, 여과막, 여과기, 공기청정기, 에어컨 등이 제공될 수 있다.
- [0039] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하나 하기 실시예에 의해 본 발명이 제한되지 아니함은 자명하다.
- [0041] 실시예
- [0042] PMF를 80℃ 롤링 기계(Hot Rolling Machine MSK-HRP-01)에 15rpm 속도로 연속적으로 투입하면서, 전구물질($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (2.16g), H_3BTC (2.16g), PEG-200(1ml))을 도포하여 코팅하였다. 이후, 도포 작업을 5회 반복한 후, 미반응물을 에탄올로 제거하여 CuBTC-PMF를 제조하였다.
- [0044] 도 8은 PMF와 Cu-BTC-PMF의 대장균 살균 효과를 비교 실험한 결과로서 도 8은 에어로졸 상태로 대장균을 PMF와

CuBTC-PMF에 분사 접촉시킨 다음 시간별로 대장균 증식 상황을 관찰한 것으로 시간에 따라(접촉 이후 2, 17, 32, 47분 경과) 대장균 개체수가 감소하는 것을 도시하고 있다. 비교예인 PMF에서는 대장균 개체수 감소가 47분 경과한 경우 초기 개체 수 대비하여 49% 정도가 감소한 것으로 나타났다. 그러나 실제로는 이 감소도 대장균의 살균에 의한 것이라고 보다는 PMF에 의한 물리적 제거라고 추정된다. 실시예인 CuBTC-PMF의 경우는 2분만에 94%가 제거되고, 47분에는 100% 제거됨을 알 수 있다. 즉 PMF에 Cu-BTC를 코팅한 경우가 PMF 보다 대장균 처리 성능이 탁월함을 알 수 있다.

[0046]

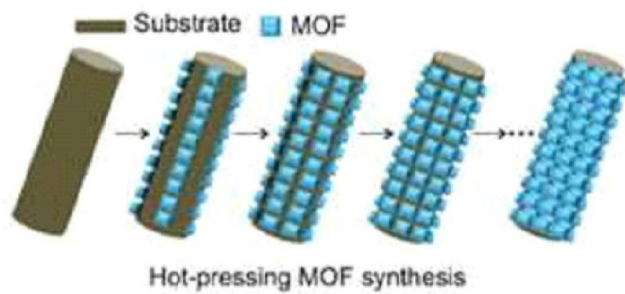
이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

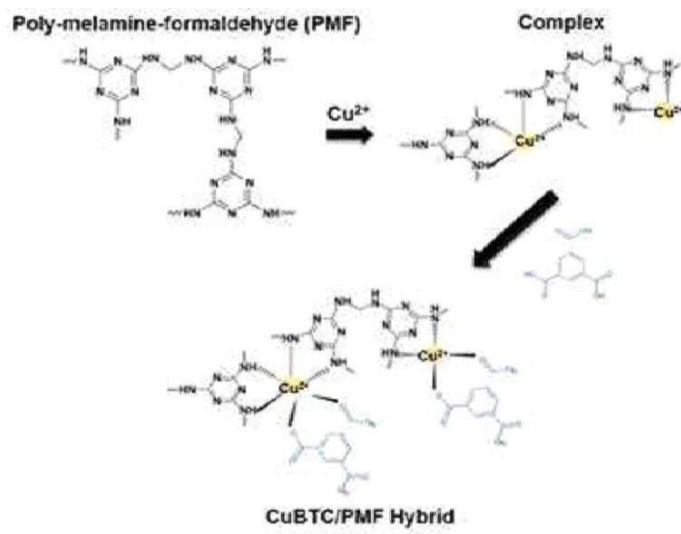
도면1



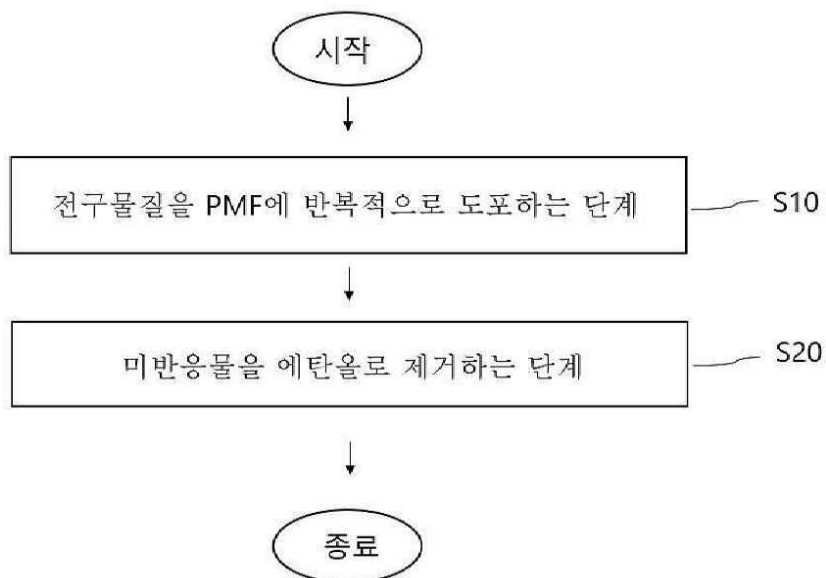
도면2



도면3



도면4

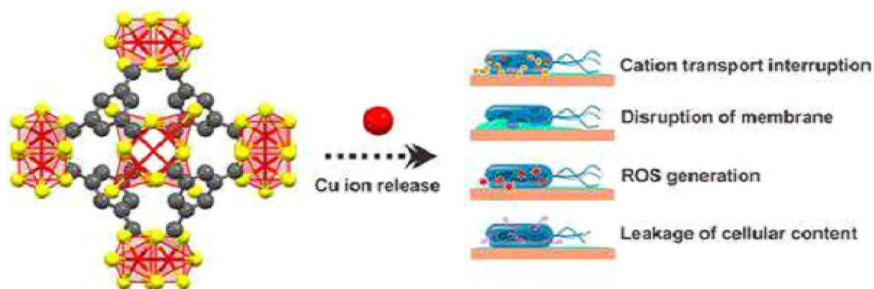


도면5

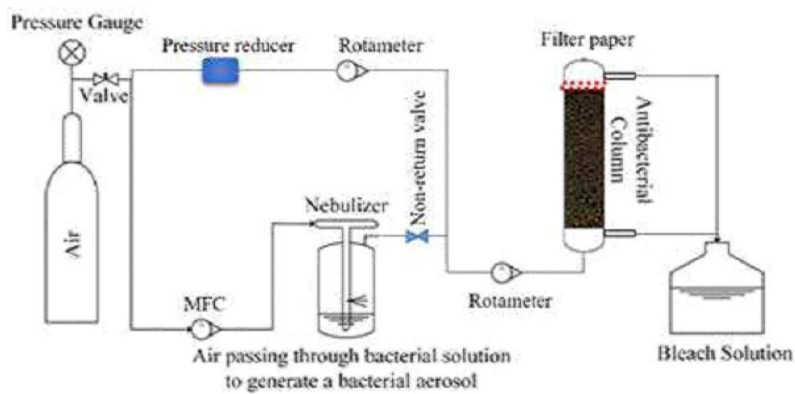


Hot Rolling Machine MSK-HRP-01

도면6



도면7



도면8

