(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0053974
(43) 공개일자 2023년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 1/50 (2006.01) *C09B 1/16* (2006.01)
D06P 1/16 (2006.01) *D06P 1/94* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09B 1/50 (2013.01)
C09B 1/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0137453
(22) 출원일자 2021년10월15일
심사청구일자 2021년10월15일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343 반석마을아파트2단지 211동 2201호
라주 펜탈라
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 바이오응용화학연구소
(74) 대리인
원대규

전체 청구항 수 : 총 10 항

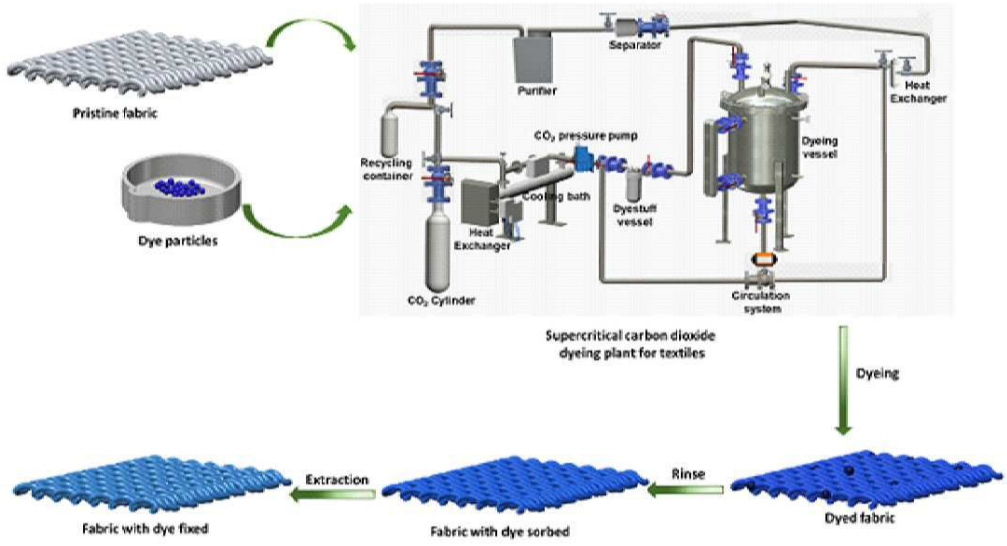
(54) 발명의 명칭 **초임계 유체를 활용한 염색을 위한 반응성 분산 염료 조성물 및 이를 이용한 염색 방법**

(57) 요 약

본 발명은 초임계 유체를 활용한 염색을 위한 반응성 분산 염료 조성물 및 이를 이용한 염색 방법에 관한 것으로, 아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 섬유 또는 직물 재료를 초임계 유체를 이용하여 염색할 수 있는 반응성 분산 염료 조성물로, 상기 섬유 또는 직물 재료는 염색 공정 후, 우수한 색상 강도, 염료 고정 효율 및 색상 견뢰도 특성을 나타낼 수 있다.

또한, 상기 분산 염료 조성물 및 초임계 유체를 활용한 염색 방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D06P 1/16 (2013.01)
D06P 1/94 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415174080
과제번호	10078334
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품산업전문기술개발사업(R&D)
연구과제명	초임계 유체 염색용 염료 및 최적 공정기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	삼원산업(주)
연구기간	2018.01.01 ~ 2022.03.31

명 세 서

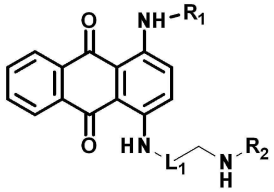
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는

반응성 분산 염료 조성물:

[화학식 1]



여기서,

L_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 L_1, R_1 및 R_2가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반응성 분산 염료 조성물은 초임계 유체를 용매로 섬유를 염색하는 것인

반응성 분산 염료 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R_1은 탄소수 1 내지 10의 알킬기인

반응성 분산 염료 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 L_1은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기인

반응성 분산 염료 조성물.

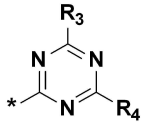
청구항 5

제1항에 있어서,

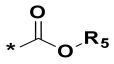
상기 R_2는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물인

반응성 분산 염료 조성물:

[화학식 2]



[화학식 3]



여기서,

*는 결합되는 부분을 의미하며,

R_3 내지 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 R_3 내지 R_5가 치환되는 경우, 할로겐기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반응성 분산 염료 조성물은 섬유 또는 직물 재료를 염색 또는 날염하는 것이며,

상기 섬유 또는 직물 재료는 염색 또는 날염에 의해 청색을 나타내는 것인

반응성 분산 염료 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 섬유 또는 직물 재료는 아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 것인

반응성 분산 염료 조성물.

청구항 8

아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 섬유 또는 직물 재료이며,

상기 섬유 또는 직물 재료는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 반응성 분산 염료 조성물; 및

초임계 유체를 이용하여 염색하는 것인

반응성 분산 염료 조성물을 이용한 염색 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 초임계 유체는 이산화탄소(CO_2)인

반응성 분산 염료 조성물을 이용한 염색 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 섬유 또는 직물 재료는 청색으로 염색되는 것인

반응성 분산 염료 조성물을 이용한 염색 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초임계 유체를 활용한 염색을 위한 반응성 분산 염료 조성물 및 이를 이용한 염색 방법에 관한 것으로, 구체적으로 섬유 또는 직물 재료를 초임계 유체를 활용하여 청색으로 염색할 수 있는 반응성 분산 염료 조성물 및 이를 이용한 염색 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근에 염색의 실시에 있어서, 염색물의 품질 및 염색공정의 경제성과 관련한 요건들을 증가시키고 있다. 특히, 적용성과 관련하여 향상된 특성을 갖는 신규하고 용이하게 수득 가능한 염료 조성물이 지속적으로 요구되고 있다.

[0003] 오늘날 염색은 직접성(substantibity)이 충분하고 동시에 고착되지 않은 염료의 세척 용이성이 우수한 반응성 염료를 요구한다. 또한, 이들 반응성 염료는 우수한 색상 수율 및 높은 반응성을 나타내야 하며, 특히 고착도가 높은 염색물을 수득하는 것을 목적으로 한다.

[0004] 다수의 경우에, 반응성 염료의 빌드업(build-up) 거동은 이러한 요구조건을, 특히 깊은 색조를 염색하는데 있어서 충분하지 않기 때문에 염색업자들은 적합한 반응성 염료를 배합하여 사용하는 것이 필요하다.

[0005] 종래 반응성 염료 조성물에 관한 선행문헌 1은 비닐설폰에스터기를 가지는 반응성 흑색 염료에 색도 조절용 염료 화합물을 적절한 비율로 혼합한 반응성 흑색 조성물에 관해 기재되어 있고, 이는 그 제조방법이 비교적 단순하고 낮은 비용으로 만들 수 있다는 장점이 있으나, 색 농도가 약하고 고농도에서 염색 후 잔욕이 진하다는 단점이 있었다.

[0006] 또한, 선행문헌 2는 종래 흑색 염료 조성물에 사용되는 화합물, 모노클로로 트리아진 또는 비닐 설폰기를 함유하는 화합물 및 다이아조기를 함유하는 화합물로 구성된 염료 조성물에 관해 기재되어 있으며, 상기와 같은 조합의 염료는 색 농도가 강하고 고농도에서 잔욕이 적은 장점이 있어 가장 많이 사용되지만, 염색이 끝나고 헹굼 과정 및 소핑(계면활성제를 사용하여 100 É 근처에서 미고착 염료를 제거하는 과정) 과정에서 미 고착 염료의 제거에 시간과 용수가 많이 드는 단점이 있었다.

[0007] 특히 최근에 지구 온난화에 의한 물 부족 현상으로 염색 과정에서 용수 절감에 국제적인 화두가 되고 있다.

[0008] 1kg의 합성 또는 천연 섬유를 염색하는 전통적인 염색 방법에서는 약 100 내지 145 리터의 물이 필요하며, 또한, 염색 과정 상에서 염료를 용해시키기 위한 다양한 화학 첨가제의 과다한 사용이 필요하다. 종래 염색 방법은 수생 생물에 심각한 발암 영향을 미치고 환경에도 유해한 다량의 폐수를 생성한다.

[0009] 이러한 종래 염색 방법의 문제를 해결하기 위해, 초임계 염색 공정을 시범 적용하고 있으나, 색 농도가 강하고, 염료 고정 효율 및 색상 견뢰도 특성이 우수한 염료 조성물에 대한 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) KR 10-0522164 B1

(특허문헌 0002) KR 10-0499448 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 초임계 유체를 활용한 염색을 위한 반응성 분산 염료 조성물 및 이를 이용한 염색 방법을 제공하는 것이다.

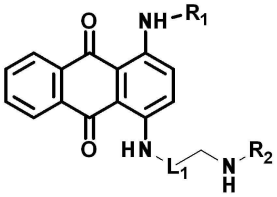
[0012] 본 발명의 다른 목적은 섬유 또는 직물 재료를 초임계 유체를 이용하여 염색할 수 있는 반응성 분산 염료 조성물로, 상기 섬유 또는 직물 재료는 염색 공정 후, 우수한 색상 강도, 염료 고정 효율 및 색상 견뢰도 특성을 나타낼 수 있는 반응성 분산 염료 조성물을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 분산 염료 조성물 및 초임계 유체를 활용한 염색 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 반응성 분산 염료 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0015] [화학식 1]

[0016] 

[0017] 여기서,

[0018] L_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0019] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기

및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0020] 상기 L_1, R_1 및 R_2가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

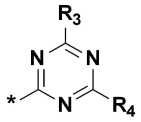
[0021] 상기 반응성 분산 염료 조성물은 초임계 유체를 용매로 섬유를 염색하는 것이다.

[0022] 상기 R_1은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

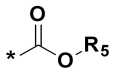
[0023] 상기 L_1은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다.

[0024] 상기 R_2는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0025] [화학식 2]

[0026] 

[0027] [화학식 3]

[0028] 

[0029] 여기서,

[0030] *는 결합되는 부분을 의미하며,

[0031] R_3 내지 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0032] 상기 R_3 내지 R_5가 치환되는 경우, 할로겐기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0033] 상기 반응성 분산 염료 조성물은 섬유 또는 직물 재료를 염색 또는 날염하는 것이며, 상기 섬유 또는 직물 재료는 염색 또는 날염에 의해 청색을 나타낼 수 있다.

[0034] 상기 섬유 또는 직물 재료는 아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 반응성 분산 염료 조성물을 이용한 염색 방법은 아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 섬유 또는 직물 재료이며, 상기 섬유 또는 직물 재료는 상기 반응성 분산 염료 조성물; 및 초임계 유체를 이용하여 염색하는 것이다.

[0036] 상기 초임계 유체는 이산화탄소(CO_2)이다.

[0037] 상기 섬유 또는 직물 재료는 청색으로 염색되는 것이다.

[0038] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0039] 본 발명에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0040] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0041] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0042] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0043] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0044] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0045] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.

[0046] 본 발명에서 “헤테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0047] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0048] 본 발명에서 "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다"는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.

[0049] 본 발명에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

발명의 효과

[0050] 본 발명은 섬유 또는 직물 재료를 초임계 유체를 이용하여 염색할 수 있는 반응성 분산 염료 조성물로, 상기 섬유 또는 직물 재료는 염색 공정 후, 우수한 색상 강도, 염료 고정 효율 및 색상 견뢰도 특성을 나타낼 수 있다.

[0051] 또한, 상기 분산 염료 조성물 및 초임계 유체를 활용한 염색 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 초임계 유체 염색에 대한 공정에 대한 순서를 나타내는 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 반응성 분산 염료 조성물과 직물간의 결합에 대한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 용매에 용해된 반응성 분산 염료 조성물에 대한 자외선-가시광선 스펙트럼

결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 염색된 폴리아마이드 직물의 $(K/S)_{dyed}$, $(K/S)_{extracted}$ 및 염료 고정 효율 (% F)의 백분율에 대한 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 반응성 분산 염료 조성물 및 염색된 폴리아마이드 직물에 대한 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 염색되지 않은 폴리아마이드 직물, 반응성 염료 조성물 및 염색된 폴리아마이드 직물에 대한 FT-IR 스펙트럼 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 염색되지 않은 폴리아마이드 직물 및 염색된 폴리아마이드 직물에 대한 SEM 이미지이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 염색된 면 직물에 대한 반사율 곡선 결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 염색된 면 직물의 $(K/S)_{dyed}$, $(K/S)_{extracted}$ 및 염료 고정 효율 (% F)의 백분율에 대한 결과이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 및 염색된 면 직물의 사진이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 염색되지 않은 면 직물 및 염색된 면 직물의 FT-IR 분석 결과이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 염색되지 않은 면 직물 및 염색된 면 직물에 대한 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0054] 반응성 염료란, 주로 면, 마, 모시, 레이온, 견, 한지 등에 사용하며, 알칼리 존재하의 염욕에서 섬유와의 공유결합에 의해서 염착이 이루어지는 염료로서, 물에 잘 녹고 직접염료보다 견뢰도가 우수한 특성을 가지고 있다. 또한 색상이 선명하고, 침투성과 균염성이 우수하고, 염색 가능한 섬유범위가 넓은 장점 때문에 최근 공예 염색에 많이 쓰이고 있는 염료이다.

[0055] 1kg의 합성 또는 천연 섬유를 염색하는 전통적인 염색 방법에서는 약 100 내지 145 리터의 물이 필요하고, 추가적으로 염색 과정에서 염료를 용해시키기 위한 다양한 화학 첨가제가 과도하게 사용된다. 다양한 화학 첨가제의 사용은, 수생 생물에 심각한 영향을 미치고, 유해한 다량의 폐수를 생성하는 문제를 발생한다.

[0056] 상기 염색 방법에서 발생한 폐수는 정화에 의해 거의 100%의 순수한 물로 정화될 수 있다. 다만 폐수의 정화 공정은 경제적 측면에서 문제가 된다 할 것이다. 또한, 물은 유한한 자원이다.

[0057] 따라서 섬유 산업은 기존의 수염법을 대체하기 위해 보다 친환경적인 염색법의 개발을 진행하였으며, 초임계 유체 염색(SFD) 방법은 경제적 측면 및 환경적인 측면 모두에서 유리하다.

[0058] 초임계 유체 염색 기술에서 초임계 유체는 물을 대신하여 염료 용매로 사용된다. 상기 초임계 유체는 이산화탄소이며, 상기 이산화탄소는 불연성, 무독성, 재활용성 및 저렴한 가격과 특성으로 인해 가장 일반적으로 사용되는 초임계 유체이다. 또한 임계 온도 및 압력이 낮아(T_c = 31.1℃ 및 P_c = 7.38 MPa) 활용이 용이하다.

[0059] 초임계 유체로 이산화탄소를 이용하는 경우, 합성 섬유, 특히 폴리 에스터(polyester)는 분산 염료로 염색되었으며, 일부 실험은 상업적 요구 사항까지 충족하는 수준에 이르렀다. 이는 분산 염료의 용해도 및 가소화 효과뿐 아니라 폴리 에스터 직물에 대한 이산화탄소의 팽창 작용 때문이다.

[0060] 폴리아마이드(Polyamide) 직물은 합성 섬유 카테고리에 해당된다. 상기 직물은 탄력성 및 저렴한 비용으로 더 인기 있고 광범위하게 사용된다. 다만, 초임계 유체 염색 방법에서는 폴리 에스터에 비해 본질적으로 친수성이고 결정도가 높아 매우 제한적이다. 또한, 폴리아마이드 직물에 아미노 작용기가 존재하면 섬유의 팽창을 방해하여, 염색이 용이하지 않다.

[0061] 면 직물은 탄력성과 저렴한 비용으로 인해 더 대중적이고 광범위하게 사용된다. 초임계 유체 염색 기술에서 상기 면 직물의 염색에 대한 연구는 친수성이며, 높은 결정도를 나타내기 때문에 매우 제한적이다. 또한 면직물에 존재하는 하이드록시(-OH) 작용기는 섬유의 팽창에 부정적인 영향을 미치고, 이로 인해, 초임계 조건에서 면 직

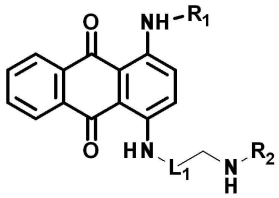
물의 착색을 위해 제한된 수의 분산 염료가 사용되었다. 상기 종래 사용된 분산 염료는 초임계 이산화탄소에 대한 용해도는 양호하나 직물에 대한 견뢰도 결과가 만족스럽지 못한 문제가 있다.

[0062] 안트라퀴논(Anthraquinones) 화합물은 청색 염료 개발에 매우 중요한 유기 화합물이다. 더욱이, 안트라퀴논 화합물의 발색단은 약간의 비극성을 가져 잠재적으로 초임계 이산화탄소 조건 하에서 용해될 수 있다. 또한 다양한 반응성 작용기의 개발이 가능하다.

[0063] 본 발명은 초임계 유체로 이산화탄소를 사용하여, 폴리아마이드 직물 및/또는 면 직물을 염색할 수 있는 반응성 분산 염료 조성물에 관한 것이다. 상기 반응성 분산 염료 조성물을 이용하여 폴리아마이드 직물 및/또는 면 직물을 초임계 유체 염색 방법을 적용하여 염색한 후의, 색상 강도, 염료 고정 효율 및 색상 견뢰도 특성을 확인하였다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 반응성 분산 염료 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0065] [화학식 1]

[0066] 

[0067] 여기서,

[0068] L_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

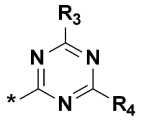
[0069] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0070] 상기 L_1, R_1 및 R_2가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

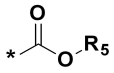
[0071] 상기 R_1은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, 상기 L_1은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이지만, 상기 예시에 국한되지 않고, 초임계 유체를 사용한 반응성 분산 염료 조성물로 이용될 수 있는 치환기는 제한 없이 모두 사용 가능하다.

[0072] 상기 R_2는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0073] [화학식 2]

[0074] 

[0075] [화학식 3]

[0076] 

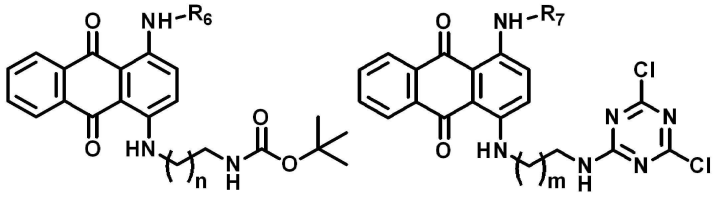
[0077] 여기서,

[0078] *는 결합되는 부분을 의미하며,

[0079] R_3 내지 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0080] 상기 R_3 내지 R_5가 치환되는 경우, 할로겐기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0081] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 보다 구체적으로 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0082] 

[0083] 여기서,

[0084] n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 3 또는 5이며,

[0085] n이 3인 경우, R_6은 p-톨릴기(toyly)기 또는 아밀(amyl)이고, n이 5인 경우 R_6은 p-톨릴기(toyly)기이며,

[0086] m이 3인 경우, R_7은 p-톨릴기(toyly)기 또는 아밀(amyl)이고, m이 5인 경우 R_7은 p-톨릴기(toyly)기이다.

[0087] 상기 반응성 분산 염료 조성물은 초임계 유체를 용매로 섬유를 염색하는 것으로, 상기 초임계 유체는 이산화탄소이다.

[0088] 상기 반응성 분산 염료 조성물은 섬유 또는 직물 재료를 염색 또는 날염하는 것이며, 상기 섬유 또는 직물 재료는 염색 또는 날염에 의해 청색을 나타내는 것이다.

[0089] 상기 섬유 또는 직물 재료는 아미노 작용기(N-H) 및/또는 하이드록시 작용기(-OH)를 포함하는 것으로, 구체적으로 폴리아마이드 또는 면이지만, 상기 폴리아마이드 또는 면에 한정하지 않고, 아미노 작용기 및/또는 하이드록시 작용기를 포함하는 것은 섬유 또는 직물 재료로 사용될 수 있다.

[0090] 구체적으로, 도 2는 반응성 분산 염료 조성물과 직물간의 결합에 대한 모식도이다. 염색 과정에서 반응성 분산 염료 조성물은 폴리아마이드 화합물의 아미노 작용기(N-H)와 근접하여, 분자간에 강한 수소 결합이 형성되고, 상기 수소 결합에 의해 반응 활성화 에너지가 낮아진다.

[0091] 또한, 카르보닐 탄소 및 염료 분자의 산소(O=C-O) 사이의 결합 및 폴리아마이드 직물의 N-H 결합이 약해져 결과적으로 4원 고리 중간체가 형성된다. 이후, (O=C-O) 및 N-H 결합이 분열되고, 폴리아마이드 직물의 염색 공정이 완료되며, 부산물로, tert-부탄올(v)이 방출된다.

[0092] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 반응성 분산 염료 조성물을 이용한 염색 방법은 아미노 작용기(N-H) 및/또는

하이드록시 작용기(-OH)를 포함하는 섬유 또는 직물 재료이며, 상기 섬유 또는 직물 재료는 상기 반응성 분산 염료 조성물; 및 초임계 유체를 이용하여 염색하는 것이다.

[0093] 상기 초임계 유체는 이산화탄소(CO_2)이며, 상기 섬유 또는 직물 재료는 청색으로 염색되는 것이다.

[0094] 상기 반응성 분산 염료 조성물을 이용한 염색 방법은 초임계 유체 염색 방법으로, 상기 예시에 국한되지 않고 통상의 기술자에 의해 초임계 유체 염색 방법으로 이용 가능한 방법은 제한 없이 모두 사용 가능하다.

[0095] 실험 방법

[0096] 재료

[0097] HPLC 등급 용매는 삼천순약화학(주)에서 공급받았다. 본 발명에 이용된 화학 물질은 TCI 및 Alfa Aesar에서 구매하였다.

[0098] 합성 반응을 추적하기 위해 머크-실리카 겔 G60-F254 및 플레이트를 박막 크로마토그래피(TLC)에 사용하였다. 반응물 형성은 TLC 플레이트상의 자외선(254 nm 및 366 nm) 및 요오드 염색으로 관찰하였다. 플래시 및 중력 컬럼 크로마토 그래피는 실리카 겔(230 내지 400 메시 및 60 내지 120 메시, Fluka)을 사용하여 반응 혼합물을 정제하였다. 폴리아마이드 원단은 Archroma Korea Ltd에서 구매하였다.

[0099] 착색 실험은 순수한(99.6 부피%) 이산화탄소 가스를 사용하였다. Electrothermal-IA9100/OA는 개방형 모세관에서 화합물의 녹는 점을 기록하는 데 사용하였다. IR 스펙트럼은 4000 내지 400 cm^{-1} 범위에서의 선택된 흡수에 대해 KBr 펠릿을 사용하여 ALPHA-P 분광계를 이용하여 기록하였다.

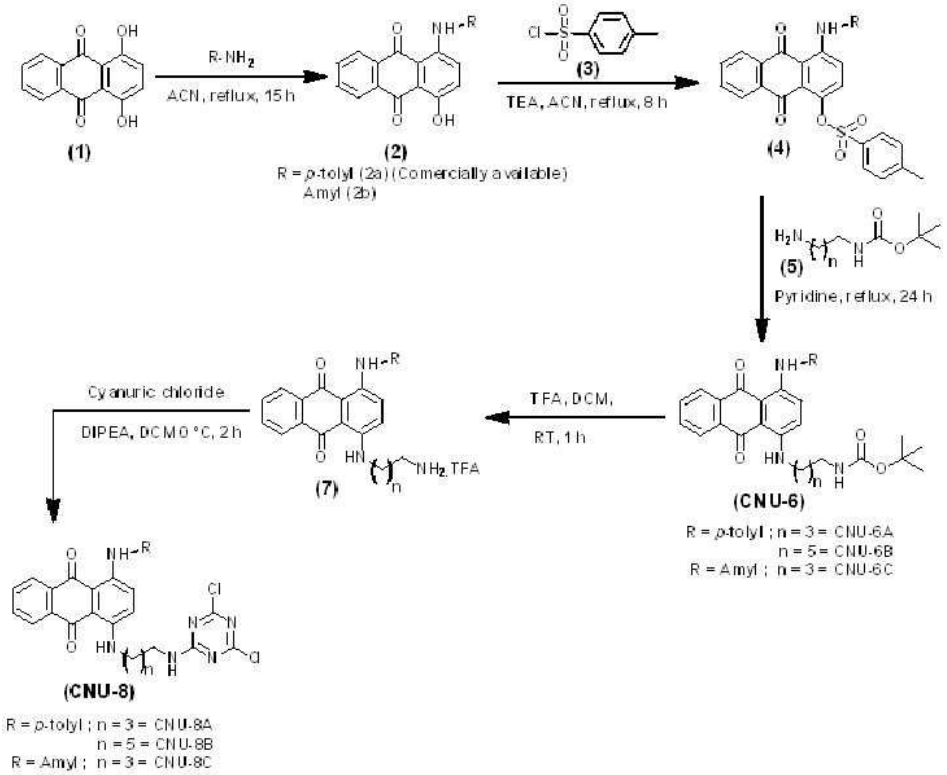
[0100] AVANCE III 분광기를 사용하고 시스템은 각각 600MHz, 1H NMR의 경우 150MHz, 13C NMR의 경우 150MHz이며, $CDCl_3$을 용매로 사용하여 1H NMR 및 13C NMR 스펙트럼을 기록하였다.

[0101] AB Sciex 4000 QTRAP 및 Bruker micrOTOF-Q 분광기는 각각 MS 데이터와 HRMS를 기록하는 데 사용하였다.

[0102] 주사 전자 현미경 이미지는 CLARA을 이용하였다. Agilent 8453 분광 광도계를 사용하여 염료 용액에 대한 UV-가시광 흡수 스펙트럼을 기록하였다. Shimadz UV-26000 분광 광도계를 사용하여 염색된 직물의 반사 스펙트럼을 기록하였다. FLASH 2000 분석기를 사용하여 원소 분석을 수행하였다.

[0103] 염료 조성물의 합성

[0104] [반응식 1]



[0105]

[0106] 상기 반응식 1은 본 발명의 반응성 분산 염료 조성물에 대한 합성 경로이다.

[0107] 아세토니트릴에 용해된 아밀 아민을 환류 조건 하 퀴니자린(quinizarin, 1)과 직접 SNAr 반응을 수행하여 화합물 (2)를 합성하였다. 또한, 염기성 조건 (트리메틸 아민) 하에서, 4-톨루엔 설포닐 클로라이드(4-toluenesulfonyl chloride, 3)와 반응하여 화합물 (2)의 히드록시기를 토실기로 보호하여 화합물 (4)를 합성하였다. tert-부틸 (아미노알킬)카바메이트(tert-butyl (aminoalkyl)carbamates, 5)는 화합물 (4)와 반응하여 진한 파란색 고체(6)를 생성하였다. 이후 트리 플루오로 아세트산으로 탈 보호 반응을 진행하고, 아민 화합물(7)을 합성하였다. 마지막으로, 상기 아민 화합물은 냉각 조건에서 디클로로 메탄에 용해된 TCT와 친핵성 방향족 치환 반응으로 진한 파란색 고체를 합성하였다(8).

[0108] 1-히드록시-4-(펜틸아미노)안트라센-9,10-디온(1-hydroxy-4-(pentylamino)anthracene-9,10-dione, 2b)의 제조

[0109] 퀴니자린(1) 및 아밀 아민의 혼합물을 아세토니트릴에 용해하고, 15 시간 동안 환류하였다. 완료 후, 반응 혼합물은 진공에서 농축시켰다. 컬럼 크로마토 그래피에서 순수한 화합물(2b)을 에틸 아세테이트:n-헥산(1:4 v/v)으로 용리하여 적색 고체를 수득하였다.

[0110] 수율: 48%(3.09g),

[0111] mp: 262 내지 264 ° C;

[0112] 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 13.58 (brs, 1H, -OH), 10.08 (t, J = 6.9 Hz, 1H, -NH), 8.17 - 8.12 (m, 2H, Ar-H), 7.67 -7.63 (m, 2H, Ar-H), 7.04 - 7.01 (m, 2H, Ar-H), 3.25 (q, J = 6.9 Hz, 2H, N-CH_2), 1.68 (qt, J = 6.9 Hz, 2H, -CH_2-), 1.44 - 1.29 (m, 4H, -CH_2-), 0.87 (t, J = 7.1 Hz, 3H, -CH_3).

[0113] ESI-MS: 310 [M+H]+.

[0114] 화합물(4)의 제조

[0115] 트리에틸아민(37.993mmol)을 ACN 용매(100 mL)에 용해된 1-하이드록시-4-(알킬 또는 아릴 아미노)안트라센-9,10-디온(2)(15.183mmol)의 교반된 용액에 첨가하였다. 10 분 후 4-톨루엔 설포닐 클로라이드(3)(18.283mmol)를 실온에서 상기 혼합물에 첨가하였다. 또한 반응 온도를 85 ℃까지 올리고 8시간 동안 교반 하였다. TLC (Thin Layer Chromatography)로 출발 물질이 합성된 것을 확인하였다. 이후, ACN을 진공에서 증발시키고, 생성

된 진한 청색 고체를 DCM(200 mL)에 용해하였다.

[0116] 또한, DCM 용액을 물(100ml)로 세척한 다음 $NaHCO_3$ 수용액 (100ml) 및 NaCl 수용액 (100ml)으로 세척하였다. 이후, DCM 층을 Na_2SO_4로 건조하고 여과하였다. 여액은 진공 상태에서 증발시켜 표제 생성물을 수득하고, 이를 Et_2O로 추가로 세척하여 순수한 생성물을 얻었다.

[0117] 9,10-디옥소-4-(p-톨릴아미노)-9,10-디하이드로안트라센-1-일 4-메틸벤젠설포네이트(9,10-Dioxo-4-(p-tolylamino)-9,10-dihydroanthracen-1-yl 4-methylbenzenesulfonate)(4a)

[0118] 흑색 고체; 수율: 78% (8.3 g),

[0119] mp: 270 - 272 ° C;

[0120] 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 11.39 (brs, 1H, -NH), 8.15 (dd, J = 7.7, 0.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.96 (dd, J = 7.7, 0.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.77 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.67 (td, J = 7.3, 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.63 (td, J = 7.3, 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.24 (d, J = 9.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.20 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.18 - 7.14 (m, 3H, Ar-H), 7.10 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 2.31 (s, 3H, Ar-CH_3), 2.28 (s, 3H, Ar-CH_3).

[0121] ESI-MS: 484 [M+H]+.

[0122] 9,10-디옥소-4-(펜틸아미노)-9,10-디하이드로안트라센 -1-일 4-메틸벤젠설포네이트(9,10-Dioxo-4-(pentylamino)-9,10-dihydroanthracen-1-yl 4-methylbenzenesulfonate)(4b)

[0123] 적색 고체; 수율: 75% (7.3 g)

[0124] mp: 262 - 264 ° C;

[0125] 1H NMR (CDC13, 600 MHz) δ 9.89 (t, J = 4.3 Hz, 1H, -NH), 8.10 (d, J = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.90 (d, J = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (td, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.58 (td, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.26 (d, J = 9.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.17 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, J = 9.4 Hz, 1H, Ar-H,), 3.23 (q, J = 6.9 Hz, 2H, NH-CH2), 2.26 (s, 3H, Ar-CH3), 1.69 (qt, J = 6.9 Hz, 2H, -CH2-), 1.43 - 1.30 (m, 4H, -CH2-), 0.88 (t, J = 7.1 Hz, 3H, -CH3). ESI-MS: 464 [M+H]+.

[0126] 화합물 (CNU-6)의 제조

[0127] 화합물 (4)(5.314mmol) 및 tert-부틸(아미노알킬)카바메이트(5) (5.314mmol)를 피리딘 용매 (25mL)에 넣고 115 ℃(환류), 약 24시간 동안 유지하였다. 이후, 피리딘 용매를 진공에서 증발하였다. 순수 화합물(2b)는 에틸 아세테이트:n-헥산(~ 1:7 v/v)의 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 용리하였다.

[0128] tert-부틸 (4-((9,10-디옥소-4-(p-톨릴아미노)-9,10-디하이드로안트라센-1-일)아미노)부틸) 카바메이트(tert-butyl (4-((9,10-dioxo-4-(p-tolylamino)-9,10-dihydroanthracen-1-yl)amino)butyl) carbamate)(CNU-6A)

[0129] 다크블루색 고체;

[0130] 수율: 55%(1.46 g), mp: 255 내지 257 ° C;

[0131] IR (KBr) (νmax/cm-1): 3359 (N-H), 2974 (=C-H), 2919 (-C-H), 1687 (C=O), 1578 (C=C), 1515 (C=C), 1257 (C-O), 1166 (C-N);

[0132] 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 12.12 (brs, 1H, Ar-NH), 10.75 (t, J = 5.2 Hz, 1H, Ar-NH), 8.31 - 8.27 (m, 2H, Ar-H), 7.67 - 7.62 (m, 2H, Ar-H), 7.47 (d, J = 9.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 - 7.11 (m, 2H, Ar-H), 7.10 - 7.04 (m, 3H, Ar-H), 4.45 (brs, 1H, -NH), 3.36 (q, J = 6.7 Hz, 2H, N-CH2), 3.16 - 3.10 (m, 2H, N-CH2), 2.30 (s, 3H, Ar-CH3), 1.72 (qt, J = 7.1 Hz, 2H, -CH2-), 1.61 (qt, J = 7.1 Hz, 2H, -CH2-), 1.37 (s, 9H, 3 x -CH3);

[0133] 13C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ 182.2 (Ar-C=O), 181.4 (Ar-C=O), 154.9 (-C=O), 146.2 (ArC-NH), 141.9 (ArC-NH), 135.9 (ArC-NH), 133.6, 133.2, 131.4, 131.1, 129.0, 125.1, 123.1, 121.5, 110.4, 108.6 (ArC), 41.4 (ArN-CH2), 30.5 (N-CH2), 27.4 (-CH2-), 25.8 (-CH2-), 21.6 (Ar-CH3), 19.9 (-CH3).

[0134] HRMS: Calculated for $C_{30}H_{34}N_3O_4$: 500.2549; found (m/z): 500.2529 [M+H]+.

[0135] tert- 부틸 (6-((9,10-디옥소-4-(p-톨릴아미노)-9,10-디하이드로안트라센-1-일)아미노)헥실) 카바메이트(tert-butyl (6-((9,10-dioxo-4-(p-tolylamino)-9,10-dihydroanthracen-1-yl)amino)hexyl) carbamate)(CNU-6B)

[0136] 다크블루색 고체;

[0137] 수율: 52% (1.45 g), mp: 226 내지 228 ° C;

[0138] IR (KBr) (νmax/cm-1): 3359 (N-H), 2977 (=C-H), 2916 (-C-H), 1678 (C=O), 1573 (C=C), 1514 (C=C), 1249 (C-O), 1157 (C-N);

[0139] 1H NMR (CDCl3, 600 MHz): δ 12.14 (brs, 1H, Ar-NH), 10.75 (t, J = 5.0 Hz, 1H, Ar-NH), 8.31 - 8.27 (m, 2H, Ar-H), 7.67 - 7.62 (m, 2H, Ar-H), 7.47 (d, J = 9.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 - 7.11 (m, 2H, Ar-H), 7.10 - 7.04 (m, 3H, Ar-H), 4.49 (brs, 1H, -NH), 3.32 (q, J = 5.6 Hz, 2H, N-CH2), 3.09 - 3.01 (m, 2H, N-CH2), 2.30 (s, 3H, Ar-CH3), 1.73 - 1.66 (m, 2H, -CH2-), 1.48 - 1.41 (m, 4H, 2 x -CH2-), 1.39 - 1.31 (m, 11H, -CH2-, 3 x -CH3,);

[0140] 13C NMR (CDCl3, 150 MHz): δ 183.4 (Ar-C=O), 182.5 (Ar-C=O), 154.4 (-C=O), 147.5 (ArC-NH), 143.1 (ArC-NH), 138.6 (ArC-NH), 133.8, 133.4, 132.6, 130.5, 130.2, 129.7, 129.0, 126.3, 125.1, 124.3, 122.7, 120.6, 111.6 (ArC), 42.9 (ArN-CH2), 30.1 (N-CH2), 29.6 (N-CH2), 28.6 (-CH2-), 26.9 (-CH2-), 26.6 (-CH2-), 21.8 (Ar-CH3), 21.2 (-CH2-), 21.1 (-CH3).

[0141] HRMS: Calculated for $C_{32}H_{38}N_3O_4$: 528.2862; found (m/z): 528.2851 [M+H]+.

[0142] tert-부틸 (4-((9,10-디옥소-4-(펜틸아미노)-9,10-디하이드로안트라센-1-일)아미노)부틸)카바메이트(tert-butyl (4-((9,10-dioxo-4-(pentylamino)-9,10-dihydroanthracen-1-yl)amino)butyl)carbamate)(CNU-6C)

[0143] 다크블루색 고체;

[0144] 수율: 53% (1.34 g), mp: 271 내지 273 ° C;

[0145] IR (KBr) (νmax/cm-1): 3360 (N-H), 2966 (=C-H), 2926 (-C-H), 2851 (-C-H), 1679 (C=O), 1553 (C=C), 1519 (C=C), 1243 (C-O), 1159 (C-N);

[0146] 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 10.78 - 10.71 (m, 2H, Ar-NH), 8.30 - 8.24 (m, 2H, Ar-H), 7.63 - 7.59 (m, 2H, Ar-H), 7.15 (s, 2H, Ar-H), 4.52 (brs, 1H, -NH), 3.39 - 3.30 (m, 4H, 2 x N-CH2), 3.16 - 3.11 (m, 2H, N-CH2), 1.75 - 1.67 (m, 4H, 2 x -CH2-), 1.64 - 1.58 (m, 2H, -CH2-), 1.44 - 1.29 (m, 13H, 2 x -CH2-, 3 x -CH3), 0.87 (t, J = 7.3 Hz, 3H, -CH3);

[0147] 13C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ 182.3 (Ar-C=O), 182.2 (Ar-C=O), 156.0 (-C=O), 146.3 (ArC-NH), 146.0 (ArC-NH), 134.5, 132.0, 126.0, 123.6, 109.8 (10 ArC), 79.2 O-C-(CH3)3), 42.9 (ArN-CH2), 42.4 (ArN-CH2), 40.1 (N-CH2), 29.7 (N-CH2), 29.4 (-CH2-), 29.3 (-CH2-), 28.4 (-CH2-), 27.7 (-CH2-), 26.8 (-CH2-), 22.4 (-CH3), 13.9 (-CH3).

[0148] HRMS: Calculated for $C_{28}H_{38}N_3O_4$: 480.2862; found (m/z): 480.2856 [M+H]+.

[0149] 화합물 (7)의 제조

[0150] 화합물 CNU-6이 용해된 디클로로 메탄(~ 0.05 M 용액)의 교반 용액은 0℃에서 트리 플루오로 아세트산(TFA, 50% 최종 농도)을 첨가하였다. 다크 블루 용액은 퍼플블루(purple blue)로 변했다. 10분 동안 교반 한 후, 실온에서 1 시간 동안 교반 하여 반응 공정을 진행하였다. TLC로 출발 물질이 완전히 반응한 것을 확인하였다. 이후, 반응 혼합물을 감압 하 농축하였다. 생성된 조물질은 아르곤 대기하에 디에틸에테르(2 x 50 mL)로 증류하였다. 생성된 다크 블루 고체는 다음 단계에 직접 사용하였다.

[0151] 화합물 (CNU-8)의 제조

[0152] 상기 트리 플루오로 아세트산 및 아민 염(7)(1.0 eq)을 DCM(30 mL)에 넣고 0℃에서 유지하고, DIPEA(1.5 eq)를 첨가하였다. 10분 후, 염화 시아 누르 (1.0 eq)이 용해된 디클로로 메탄(10 mL)을 20분 동안 적가 하였다. 2시간 동안 교반하며 반응 공정을 진행하였다. 반응이 완료된 후 물(30 mL)을 넣고 디클로로 메탄(2 x 30 mL)으로

추출하였다. 조합된 유기 용액을 건조(Na_2SO_4)하고 여과한 후, 여액을 농축하였다. 순수 화합물은 에틸 아세테이트:n-헥산(~ 1:5 v/v)의 컬럼 크로마토 그래피를 이용하여 용리하였다.

[0153] 1-((4-((4,6-디클로로-1,3,5-트리아진-2-일)아미노)부틸)아미노)-4-(p-톨릴아미노)안트라센-9,10-디온(1-((4-((4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino)butyl)amino)-4-(p-tolylamino)anthracene-9,10-dione)(CNU-8A)

[0154] 파란색 고체;

[0155] 수율: 51% (0.28 g), mp: 232 내지 234 ° C;

[0156] IR (KBr) (νmax/cm-1): 3271 (N-H), 2934 (=C-H), 1561 (C=C), 1512 (C=C), 1134 (C-N), 721 (C-Cl);

[0157] 1H NMR (CDCl3, 600 MHz): δ 12.10 (brs, 1H, Ar-NH), 10.73 (t, J = 5.0 Hz, 1H, Ar-NH), 8.31 - 8.25 (m, 2H, Ar-H), 7.68 - 7.62 (m, 2H, Ar-H), 7.47 (d, J = 9.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.13 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (d, J = 9.7 Hz, 1H, Ar-H), 5.90 (t, J = 6.2 Hz, 1H, -NH), 3.53 - 3.47 (m, 2H, N-CH2), 3.41 - 3.35 (m, 2H, N-CH2), 2.30 (s, 3H, Ar-CH3), 1.79 - 1.73 (m, 4H, -CH2-);

[0158] 13C NMR (CDCl3, 150 MHz): δ 182.2 (Ar-C=O), 170.0 (C-Cl), 168.9 (C-Cl), 165.0 (N-C-N), 146.0 (ArC-NH), 142.0 (ArC-NH), 135.9 (ArC-NH), 133.5, 131.5, 131.2, 129.0, 125.1, 123.2, 121.2, 110.4, 108.8 (ArC), 41.2 (HN-CH2), 40.1 (NH-CH2), 28.6 (-CH2-), 25.5 (-CH2-), 19.9 (Ar-CH3).

[0159] HRMS: Calculated for $C_{28}H_{25}N_6O_2C_{12}$: 547.1416; found (m/z): 547.1392 [M+H]+.

[0160] 1-((6-((4,6-디클로로-1,3,5-트리아진-2-일)아미노)헥실)아미노)-4-(p-톨릴아미노)안트라센-9,10-디온(1-((6-((4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino)hexyl)amino)-4-(p-tolylamino)anthracene-9,10-dione((CNU-8B)

[0161] 파란색 고체;

[0162] 수율: 49% (0.27 g), mp: 202 내지 204 ° C;

[0163] IR (KBr) (νmax/cm-1): 3266 (N-H), 2921 (=C-H), 2860 (-C-H), 1601 (C=C), 1550 (C=C), 1156 (C-N), 726 (C-Cl);

[0164] 1H NMR (CDCl3, 600 MHz): δ 12.15 (brs, 1H, Ar-NH), 10.76 (t, J = 5.0 Hz, 1H, Ar-NH), 8.33 - 8.27 (m, 2H, Ar-H), 7.67 - 7.62 (m, 2H, Ar-H), 7.47 (d, J = 9.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.13 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.04 (d, J = 9.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.04 (t, J = 5.6 Hz, 1H, -NH), 3.43 (q, J = 6.9 Hz, 2H, N-CH2), 3.33 (q, J = 6.3 Hz, 2H, N-CH2), 2.30 (s, 3H, Ar-CH3), 1.71 (qt, J = 7.3 Hz, 2H, -CH2-), 1.59 (qt, J = 7.3 Hz, 2H, -CH2-), 1.51 - 1.44 (m, 2H, -CH2-), 1.43 - 1.36 (m, 2H, -CH2-);

[0165] 13C NMR (CDCl3, 150 MHz): δ 183.2 (Ar-C=O), 182.5 (Ar-C=O), 170.9 (C-Cl), 169.8 (C-Cl), 165.9 (N-C-N), 147.3 (ArC-NH), 143.0 (ArC-NH), 136.9 (ArC-NH), 134.5, 132.5, 130.0, 126.2, 125.1, 124.1, 122.5, 111.4, 109.5 (ArC), 42.6 (HN-CH2), 41.2 (HN-CH2), 29.1 (-CH2-), 28.7 (-CH2-), 26.5 (-CH2-), 26.2 (-CH2-), 20.9 (Ar-CH3).

[0166] HRMS: Calculated for $C_{30}H_{29}N_6O_2Cl_2$: 575.1729; found (m/z): 575.1699 [M+H]+.

[0167] 1-((4-((4,6-디클로로-1,3,5-트라이진-2-일)아미노)부틸)아미노)-4-(펜틸아미노)안트라센-9,10-디온(1-((4-((4,6-Dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino)butyl)amino)-4-(pentylamino)anthracene-9,10-dione)(CNU-8C)

[0168] 파란색 고체;

[0169] 수율: 53% (0.27 g), mp: 248 내지 250 ℃;

[0170] IR (KBr) (νmax/cm-1): 3259 (N-H), 2926 (=C-H), 2857 (-C-H), 1605 (C=C), 1553 (C=C), 1157 (C-N), 719 (C-Cl);

[0171] 1H NMR (CDCl3, 600 MHz): δ 10.72 (brs, 2H, Ar-NH), 8.29 - 8.23 (m, 2H, Ar-H), 7.64 - 7.59 (m, 2H, Ar-H), 7.16 (d, J = 9.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (d, J = 9.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.03 (t, J = 5.0 Hz, 1H, -NH), 3.53 - 3.47 (m, 2H, N-CH2), 3.41 - 3.35 (m, 2H, N-CH2), 3.34 - 3.29 (m, 2H, N-CH2), 1.79 - 1.74 (m, 4H, -CH2-), 1.70 (qt, J = 7.3 Hz, 2H, -CH2-), 1.43 - 1.38 (m, 2H, -CH2-), 1.37 - 1.29 (m, 2H, -CH2-),

0.87 (t, J = 7.3 Hz, 3H, -CH3);

[0172] 13C NMR (CDCl3, 150 MHz): δ 182.6 (Ar-C=O), 182.2 (Ar-C=O), 171.0 (C-Cl), 169.9 (C-Cl), 165.9 (N-C-N), 146.3 (ArC-NH), 145.8 (ArC-NH), 134.5, 132.1, 126.0, 123.7, 110.0, 109.6 (ArC), 42.9 (HN-CH2), 42.2 (HN-CH2), 41.1 (HN-CH2), 29.3 (-CH2-), 26.7 (-CH2-), 26.6 (-CH2-), 22.4 (-CH2-), 14.0 (-CH3).

[0173] HRMS: Calculated for $C_{26}H_{28}N_6O_2Cl_2$: 527.1729; found (m/z): 527.1716 [M+H]+.

[0174] 합성된 염료의 원소 분석은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0175]

Dye	Elemental analysis value (%)			
		C	H	N
CNU-6A	Calculated	72.12	6.66	8.41
	Observed	71.46	6.76	7.90
CNU-6B	Calculated	72.84	7.07	7.96
	Observed	68.70	5.82	5.70
CNU-6C	Calculated	70.12	7.78	8.76
	Observed	68.66	7.73	8.63
CNU-8A	Calculated	61.43	4.42	15.35
	Observed	60.30	4.48	15.82
CNU-8B	Calculated	62.61	4.90	14.60
	Observed	59.47	4.68	15.55
CNU-8C	Calculated	59.21	5.35	15.93
	Observed	58.21	5.39	16.00

[0176] 폴리아마이드에 대한 초임계 이산화탄소 염색

[0177] 염색 장치는 도 1 및 하기와 같은 주요 부품으로 구성된다:

[0178] (i) CO_2 실린더, (ii) 열교환기, (iii) 냉각조, (iv) 이산화탄소 압력 펌프, (v) 염료 용기, (vi) 순환 시스템, (vii) 염색 용기, (viii) 분리기, (ix) 정제기 및 (x) 재활용 장치.

[0179] 염색되지 않은 폴리아마이드 직물은 나사 튜브를 감싸고 염색 오토 클레이브에 보관하였다. 또한 앞서 제조된 반응성 분산 염료 조성물(직물 중량 대비 0.5 %(owf))는 교반 장치에 넣었다. 이산화탄소는 실린더에서 배출되어 열교환기를 통해 염색 하위 시스템으로 펌핑되어 냉각된다. 배쓰(bath, 온도는 -10 ~ + 5 ℃로 유지) 및 이산화탄소 압력 펌프를 사용하여 반응 분산 염료 조성물은 염료 용기 내에서 미리 용해되어, 순환 시스템을 통해 염색 용기로 이동하였다.

[0180] 염색 실험은 온도(120 ℃) 및 압력(25MPa)이 설정한 수준에 도달했을 때 시작하고, 반응 시간으로 1시간 경과 후 밸브를 차단하고, 온도가 30℃에 도달하면 염료 재료 및 초임계 이산화탄소는 분리기 장치를 통해 이산화탄소를 분리하고, 분리된 이산화탄소 가스는 정제기로 정제하여 재활용 장치에 보관하고 이후, 대기압 수준으로 감압하여 마지막으로 염색된 직물을 회수 및 헹구고 추가 분석을 진행하였다.

[0181] 면에 대한 초임계 이산화탄소 염색

[0182] 상기 폴리아마이드 직물과 동일한 방식을 이용하여 면 직물에 대해 초임계 이산화탄소 염색을 진행하였다.

[0184] 견뢰도 시험 방법

[0185] 세탁 견뢰도(KS K ISO 105-C06: 2014), 크로킹 견뢰도 (KS K ISO 105-X12: 2001), 내광 견뢰도(KS K ISO 105 - B02: 2015) 및 땀 견뢰도(산성 및 알칼리성 -KS) 염색된 직물의 K ISO 105 - E04: 2015)는 각 견뢰도 실험 방법에 준하여 실험하였다.

[0187] 색상 평가 및 색상 차이

[0188] Datacolor D65-10 분광기는 염색된 폴리아마이드 직물의 CIELab 좌표 및 색상 차이(ΔE)를 결정하는데 사용하였다. CIELab 좌표는 L^*, c^*, a^*, b^* 및 h로 표현할 수 있다.

[0189] L^*은 밝기를 나타내며, L^* 축의 값이 0에서 100으로 증가하면 밝기가 검정색에서 흰색으로 변경됨을 의미한다. a^* 및 b^*는 대립색(color-opponents)을 나타내며, a^*의 부호가 양수에서 음수로 변경되면 색상 공간에서 색상이 빨간색에서 녹색으로 변경됨을 의미한다. b^*의 부호가 양수에서 음수로 변경되면 색상 공간에서 색상이 노란색에서 파란색으로 변경되는 것을 의미한다. C^*는 채도를 나타내 밝기를 의미하며, h는 색 공간에서 0° 에서 360° 까지의 색조 각도이다. 색차(ΔE)는 하기 식 1의 방정식을 사용하여 계산하였다.

[0190] [식 1]

$$\Delta E = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]}$$

$$\Delta L^* = L^* \text{ sample} - L^* \text{ standard}$$
$$\Delta a^* = a^* \text{ sample} - a^* \text{ standard}$$
$$\Delta b^* = b^* \text{ sample} - b^* \text{ standard}$$

[0191]

[0192] 여기에서 표준은 염색 직물의 읽기 -1을 의미한다. 샘플은 해당 염색 직물의 서로 다른 9개 배치 샘플(batch sample)에 대한 평균값이다.

[0194] 색 강도(K/S) 테스트 및 염료 고정 효율(% F)의 평가

[0195] 식 (2)의 Kubelka-Munk 방정식에 따라 유색 폴리아마이드 직물의 K/S 값을 계산하였다. Shimadz UV-26000 분광광도계를 이용하여, 염색된 폴리아마이드 직물의 R_{min} 값을 측정하였다.

[0196] [식 2]

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{min})^2}{2R_{min}} = aq \qquad (2)$$

K = Absorbance; S = Scattering coefficient;

R_{min} = Minimum value of the reflectance curve;

[0197] a = constant; q = adsorbed dye on the fabric (mol/g).

[0198] 염색된 폴리 아마이드 원단(K/S)에 대한 색 강도를 계산한 후, 상기 원단은 속슬렛 추출법을 사용하여 염료를 추출하기 위해 80℃에서 1 시간 동안 아세톤으로 처리하였다. 이후 추출된 폴리아마이드 직물을 사용하여 $(K/S)_{extracted}$으로부터 색상 강도를 확인하였다. 염료 고정(% F) 효율 값은 $(K/S)_{extracted}$ 값 및 $(K/S)_{dyed}$ 값을 이용하여 하기 식 3에 의해 계산하고, 그 결과는 도 4와 같다:

[0199] [식 3]

[0200] $$F = \frac{(K/S)extracted}{(K/S)dyed} \text{ X } 100\%$$

[0202] 폴리아미이드 직물에 대한 평가

[0203] 색상 특성

[0204] 합성된 반응성 분산 염료 조성물의 색상 특성인 Uv-Visible 흡수 스펙트럼은 아세톤(극성) 및 클로로포름(비-염색성)과 같은 두 가지 다른 종류의 용매에서 0.5×10^{-4} $L(mol\ cm)^{-1}$ 의 염료 농도를 사용하여 기록하였다.

[0205] 실험 결과는 도 3과 같다.

[0206] 모든 염료 조성물에 대해 2개의 흡수 밴드가 가시 스펙트럼에서 나타났다. 일반적으로, 상기 두 밴드는 아민에

서 퀴논 모이어티로의 분자 내 전하 전달 전이에 기인한 것이다. 상기 두 흡수 대역에서 모든 염료에 대한 낮은 흡수 대역은 590 내지 600 nm 및 높은 흡수 대역은 635 내지 645 nm에 위치하였다.

[0207] 따라서 상기 두 밴드는 주로 더 긴 입사광(파란색 및 녹색)의 흡수로 인한 것이다. 상기 모든 염료 조성물은 클로로포름 용매에서 청색 이동 방출을 나타내고 아세톤 용매에서 적색 이동 방출을 나타냈다. 상기와 같은 실험 결과는 주로 안트라퀴논 발색단 및 염료 분자 내 반응성 작용기와 극성 용매(아세톤)의 강한 상호 작용 때문이다.

[0208] 결과적으로, 염료 결합 시스템의 전자 구름 밀도는 수소 결합이 형성되는 동안 극성 용매에 의한 영향을 더 많이 받는다. 따라서 여기 상태 및 기저 상태 사이의 에너지 갭이 감소하여 적색 이동이 발생한다. 비극성 용매(클로로포름)에서의 상호 작용은 반대 효과를 제공하여 청색 이동을 나타낸다.

[0209] 또한, 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride) 반응성기를 갖는 염료(CNU-8A, CNU-8B 및 CNU-8C)보다 카르바메이트기를 갖는 염료(CNU-6A, CNU-6B 및 CNU-6C)에서 상대적으로 높은 몰 흡광 계수값이 얻어졌다.

[0210] 예를 들어, CNU-6A[max = 6.7 x 10^3 & 7.5 x 10^3 L(mol cm)$^{-1}$] 및 CNU-8A [max = 6.0 x 10^3 & 6.6 x 10^3 L (mol cm)$^{-1}$]의 몰 흡광 계수이다. 유사하게, CNU-6B[max = 6.9 x 10^3 & 7.3 x 10^3 L (mol cm)$^{-1}$] 및 CNU-8B[max = 5.9 x 10^3 & 6.2 x 10^3 L (mol cm)$^{-1}$], CNU-6C[max = 8.5 x 10^3 & 10.1 x 10^3 L (mol cm)$^{-1}$] 및 CNU-8C[max = 7.7 x 10^3 & 9.1 x 10^3 L (mol cm)$^{-1}$]. 합성된 염료 조성물이 비극성 및 극성 용매에서 입사광에 대한 우수한 흡수 능력과 함께 선명한 파란색을 나타낸다. 또한 합성된 모든 반응성 분산 염료 조성물은 비극성 용매에서도 우수한 용해 특성을 나타낸다.

[0211] 이러한 결과는, 본 발명의 염료 조성물은 비극성 초임계 이산화탄소 염색에 쉽게 사용될 수 있음을 의미한다.

[0212] 모든 염색된 직물은 보라색-노란색 빛(400 내지 590 nm)이 흡수되고 반사된 빔은 주황색-빨간색 빛(590-725 nm)이기 때문에 파란색으로 나타난다. 반사율 곡선의 최소값은 CNU-6A의 경우 약 649 nm, CNU-6B의 경우 654 nm, CNU-6C의 경우 651 nm, CNU-8A의 경우 650 nm, CNU-8B의 경우 653 nm 및 CNU-8의 경우 652 nm이다.

[0213] 도 3은 CNU-6 시리즈로 염색된 염색된 폴리아마이드 직물의 반사율 곡선은 CNU-8 시리즈로 염색된 폴리아마이드 직물보다 낮은 반사율 값을 나타내며, 이는 CNU-6 시리즈 염료가 직물에 흡수되고 접착되어 더 어두운 색조를 나타냄에 의한 것이다.

[0214] 견뢰도 테스트

[0215] 염색된 폴리아마이드 직물의 세탁 견뢰도, 크로킹 견뢰도 및 내광 견뢰도 를 평가하였다.

[0216] 합성된 반응성 분산 염료 조성물의 세탁 견뢰도 페이딩 등급은 4 내지 5이며, 염색 견뢰도는 CNU-6A, CNU-6C 및 CNU-8A 염료에서 각각 폴리아마이드 및 양모 직물에 대해 약간 낮음(3-4)을 달성하였다.

[0217] 폴리아마이드 직물의 건조 및 습식 견뢰도에 대한 크로킹 견뢰도는 우수 등급(4-5)을 나타났다. 염색된 폴리아마이드 직물의 내광성은 그레이 스케일에 따라 허용 등급(4)으로 나타났다.

[0218] 염색된 폴리아마이드 직물의 산 및 알칼리에 대한 땀 견뢰도 테스트(본 연구에서는 여러 가지 다른 깨끗한 직물이 사용됨)를 조사하였따.

[0219] 상기 결과에 의하면, 모든 합성된 염료 조성물은 국제 그레이 스케일에 따라 우수 등급을 나타냈다. 산성 매질에서, CNU-6A, CNU-6C, CNU-8A 및 CNU-8C 염료 조성물에 대한 페이딩 결과는 4-5 등급에 도달했으며 나머지 두 가지 염료는 약간 낮은 등급 3-4을 나타냈다. 염색 결과, 모든 염료는 4-5 등급에 도달하였다.

[0220] 유사하게, 알칼리성 매질에서 모든 염료는 퇴색 및 염색 테스트에 대해 우수 등급을 나타냈다. 다만, CNU-8B 염료는 페이딩 테스트에서 3-4 등급을 나타냈다.

[0221] 색상 견뢰도 결과로부터 합성된 반응성 분산 염료 조성물은 상업적으로 허용되는 정도의 결과를 나타냈다.

[0222] 이는 반응성 분산 염료가 폴리아마이드 직물의 반응성 작용기와 강한 결합을 보였기 때문이다. 따라서 본 발명의 반응성 분산 염료 조성물은 초임계 이산화탄소 조건하에서 섬유 산업을 위한 폴리아마이드 직물의 염색에 적용될 수 있다.

[0223] 색상 평가 및 색상 차이

[0224] CIELab 이론을 사용하여 염색된 폴리아마이드 직물의 색상 좌표 및 색상 값은 하기 표 4와 같다. 염색된 폴리아마이드 직물의 명도 값은 41.36에서 59.88까지 다양하다. 상기 값으로부터 카르바메이트 반응성기를 갖는 염료(CNU-6A, CNU-6B 및 CNU-6C)는 시아누릭 클로라이드 반응성기를 갖는 염료(CNU-8A, CNU-8B 및 CNU-8C)에 비해 어두운 색을 나타냈다. 색 공간 내 대립색(color-opponents)에서 CNU-6C에 대한 a^*의 양수 기호는 색상이 붉은 방향으로 이동했음을 나타내며 나머지는 a^*의 음수 기호를 가진 다른 모든 염료는 녹색 방향으로 이동한 색조를 나타낸다.

[0225] 또한, 모든 염료는 b^*의 음의 부호를 나타내어 색상 공간에서 색상이 푸른 빛을 띤 방향으로 이동했음을 나타낸다. 색상 밝기(C^*) 값은 19.03에서 48.93까지 다양하며 CNU-6C는 더 밝아지고(48.93) CNU-8C는 더 흐릿하다(19.03).

[0226] 또한 염색된 폴리아마이드 원단의 평균(ΔE) 값의 순서는 CNU-6C <CNU-6A <CNU-6B <CNU-8C <CNU-8A <CNU-8B이다(하기 표 4 참조).

[0227] CNU-6C의 경우, 시험된 모든 염료 중 최소 평균(ΔE) 값이 0.02로 나타 났는데, 이는 폴리아마이드 직물에 대한 최대 수준이다. 카르바메이트기를 포함하는 반응성 염료 조성물로 염색된 폴리아마이드 직물 샘플은 염료-섬유 상호 작용으로 더 균일한 염료 확산으로 인해 더 나은 평탄도를 나타냈다. 하기 표 4는 합성된 염료가 초임계 이산화탄소 염색 조건 하에서 폴리아마이드 직물에서 우수한 색조, 우수한 밝기 및 레벨 특성을 나타냄을 보여준다.

표 4

[0228]

Dye	L*	a*	b*	C*	h	K/S	△E
CNU-6A	43.79	-6.85	-30.55	31.31	257.37	6.96	0.04
CNU-6B	46.36	-0.80	-30.65	30.66	268.50	6.15	0.05
CNU-6C	41.36	8.73	-48.15	48.93	280.28	9.89	0.02
CNU-8A	56.63	-11.98	-28.22	30.65	247.01	3.72	0.12
CNU-8B	59.88	-3.13	-18.77	19.03	260.54	2.79	0.13
CNU-8C	58.18	-3.06	-29.73	29.89	264.13	5.91	0.06

[0229] 색 강도(K/S) 평가 및 염료 고정 효율(% F) 평가

[0230] 도 4는 염색된 폴리아마이드 직물의 $(K/S)_{dyed}$, $(K/S)_{extracted}$ 및 염료 고정 효율(% F)의 백분율이다.

[0231] 색상 강도 및 염료 고정 효율은 염색 시료의 내림차순으로 CNU-6C> CNU-6A> CNU-6B> CNU-8C> CNU-8A> CNU-8B으로 나타났다. 그 결과, 카바메이트 반응성 작용기를 포함하는 염료 조성물(CNU-6 시리즈)은 시아누릭 클로라이드 반응성 작용기를 포함하는 염료 조성물(CNU-8 시리즈)보다 높은 K/S 및 염료 고정 효율 값을 나타냈다.

[0232] 상기 결과는 초임계 이산화탄소 조건에서 카바메이트 반응성 작용기가 시아누릭 클로라이드 반응성 작용기보다 폴리아마이드 직물에 대해 우수한 고정 효과를 나타냄을 의미한다.

[0233] 또한, 안트라퀴논 발색단의 4번째 위치에서 아밀 치환된 염료는 톨릴 치환된 염료(CNU-6 시리즈: 6C> 6A> 6B; CNU-8 시리즈: 8C> 8A> 8B)에 비해 훨씬 더 높은 K/S 값을 나타냈다. 이는 장쇄 아밀 그룹의 강한 소수성 특성이 비극성 초임계 이산화탄소 매질에서 염료의 용해도를 향상시키기 때문이다.

[0234] 상기 결과를 바탕으로 높은 색 강도 및 염료 고정 효율을 가진 CNU-6 시리즈는 카바메이트carbamate 기 및 직물의 -NH 기 간의 반응성이 시아누릭 클로라이드기 및 직물의 -NH 그룹 간의 반응성보다 우수하다고 할 것이다.

[0235] 일반적으로 친핵성 치환 반응에서 tert-부탄올은 염색 용기에 친화적인 폴리아마이드 직물의 카르바 메이트 및 아미노 작용기의 반응에서 방출되는 반면, 폴리아마이드 분자의 시아누릭 클로라이드기 및 아미노 작용기 사이의 반응은 염산이 방출되어 섬유를 손상시키고 염색 용기를 부식시킬 수 있다. 합성된 반응성 분산 염료 조성물 및 염색된 폴리아마이드 직물의 디지털 사진 이미지는 도 5와 같다.

[0236] FT-IR 스펙트럼 분석 결과

[0237] FT-IR을 통해, 폴리아마이드 기질의 아민 작용기 및 반응성 분산 염료의 카바메이트 작용기 사이의 공유 결합

(친핵성 치환 반응)형성 여부를 확인하였다.

[0238] 도 6은 염색되지 않은 폴리아마이드 직물(대조군 샘플), 카바메이트 반응성 분산 염료 CNU-6C (염료 분말) 및 이에 상응하는 염색된 폴리아마이드 직물 샘플(도 6)의 FT-IR 스펙트럼이다.

[0239] CNU-6C 염료 조성물에서는 3360 cm^{-1} 및 1553 cm^{-1}에서 흡수 밴드가 나타나고, 이는 N-H 작용기의 신축 및 굽힘 진동에 해당한다. 2966cm^{-1}, 2926cm^{-1} 및 2851cm^{-1}의 밴드는 CH 결합의 비대칭 및 대칭 스트레칭 진동에 해당한다. 1679 cm^{-1} 및 1159 cm^{-1}에서 강한 흡수 밴드는 각각 카바메이트 에스테르 결합 -C=O 및 $(CH_3)_3C$-O 신축 진동의 특성에 해당된다.

[0240] 1553 cm^{-1}에서 밴드는 -C=C-에 해당하고 1050 cm^{-1}는 C-N 스트레칭 진동으로 인한 매체 흡수 밴드에 해당한다. 염색되지 않은 폴리아마이드 직물의 FT-IR 스펙트럼에서 밴드는 3283cm^{-1}(ν N-H 스트레칭), 1524cm^{-1} (ν N-H 굽힘), 2919cm^{-1} (ν C-H 비대칭), 2848 cm-1 (ν C-H 대칭), 1404cm^{-1} (ν C = C 스트레칭), 1061cm^{-1} (ν C-N 스트레칭)이 관찰되었다. 또한 1622cm^{-1} 및 668cm^{-1}의 밴드는 O=C-N (아미드 결합)의 신축 및 굽힘 진동과 관련이 있다.

[0241] 반면, 염색된 폴리아마이드 직물의 FT-IR 스펙트럼은 3290cm^{-1} (ν N-H 신장), 1533cm^{-1} (ν N-H 굽힘), 2925cm^{-1} (ν C-H 비대칭), 2859cm^{-1} (ν C-H 대칭) 1414cm^{-1} (ν C = C 스트레칭), 1069cm^{-1} (ν C-N 스트레칭), 1628cm^{-1} (ν O = C-N 스트레칭) 및 680cm^{-1} (ν O = C-N 굽힘)에서 염료 고정 후 약간 더 높은 파수로 이동하였다.

[0242] 또한, O=C-N 밴드의 상대 흡수 강도가 크게 증가하며, 이는 염료 분자의 카바메이트기 및 폴리아마이드 직물의 -NH기의 반응으로 염색 후 O=C-N 결합 수가 증가함을 의미한다.

[0243] 대조 샘플과 염색된 폴리아마이드 직물의 피크 비율(ν N-H, ν O = C-N, ν C-H)을 비교하여 반응성 분산 염료 조성물과 폴리아마이드 직물 사이의 공유 결합 형성을 증명할 수 있다.

[0244] 한편, 염료 분자의 카바메이트 에스테르 밴드(1679cm^{-1} 및 1159cm^{-1})의 가장 중요한 특성은 사라지고 염색된 폴리아마이드 직물 샘플에서 아미드 밴드 진동만 관찰되었다. 상기 분석 결과로부터 반응성 염료 분자의 카바메이트 카르보닐기가 폴리아마이드 직물에 공유 결합된 것을 확인할 수 있다.

[0245] 현미경 연구

[0246] 폴리아마이드 직물의 표면 형태(염색 전후)는 SEM(Scanning Electronic Microscope) 사진을 통해 확인하였다.

[0247] 염색 실험 전후의 샘플을 비교하면, 폴리아마이드 직물의 표면에 현저한 변화가 관찰되었다. 도 7은 염색되지 않은 폴리아마이드 직물을 나타내며 약간의 주름이 있고 일부 입자가 깨끗한 직물의 표면에 부착되어 있다. 염색 후 더 많은 염료 입자와 일부 미세 기공이 부착되는 것이 확인된다. 구체적으로 폴리아마이드 직물이 부풀어 오르고 표면이 거칠어지고 열화가 발생하였다. 상기 결과는 염료 조성물에 의한 수소 결합 분열 때문이다. 카바메이트기를 포함하는 CNU-6C 염료로 염색된 폴리아마이드 직물의 표면은 시아누릭 클로라이드 기를 포함하는 CNU-8C 염료에 비해 더 거칠었지만, 이는 폴리아마이드 직물과 카바메이트 반응성기 간의 반응이 시아누릭 클로라이드기보다 더 좋기 때문이다.

[0249] 면 직물에 대한 평가

[0250] 색상 특성

[0251] 염색된 면 직물에 대한 반사율 곡선은 도 8과 같다. 염색된 모든 직물은 반사광에서 보라색에서 노란색으로의 빛(400-590 nm)을 흡수하고 주황색에서 빨간색으로(590-725 nm) 빛을 남기기 때문에 파란색을 나타냈다.

[0252] 반사율 곡선의 최소값은 CNU-6A의 경우 약 649nm, CNU-6B의 경우 654nm, CNU-6C의 경우 651nm, CNU-8A의 경우 650nm, CNU-8B의 경우 653nm, CNU-8C의 경우 652nm이다. 도 8에서 CNU-6 계열로 염색된 면직물의 반사율 곡선은 CNU-8 계열로 염색된 면직물과 비교했을 때 더 낮은 반사율 값을 나타냈고, 이는 CNU-6 시리즈의 염료가 더 많이 흡수되고 직물에 접착되어 더 어두운 색조를 나타냄을 의미한다.

[0253] 견뢰도 테스트

[0254] 염색한 면직물의 세탁 견뢰도, 크로킹 견뢰도, 내광 견뢰도 및 땀 견뢰도 결과는 표 5 및 6과 같다.

표 5

[0255]

염료	세탁 견뢰도							크로킹 견뢰도		내광 견뢰도
	페이딩(Fading)	염색						Dry	Wet	
		Ac	C	PA	PE	A	W			
CNU-6A	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	4-5	3-4	4-5	4-5	3-4
CNU-6B	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	4-5	3-4	4-5	4-5	3-4
CNU-6C	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
CNU-8A	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	4-5	3-4	4-5	4-5	3-4
CNU-8B	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	4-5	3-4	4-5	4-5	3-4
CNU-8C	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

[0256] Ac: 아세테이트; C: 면; PA: 폴리아마이드; PE: 폴리에스터; A: 아실; W: 울.

표 6

[0257]

Sweat fastness		CNU-6A	CNU-6B	CNU-6C	CNU-8A	CNU-8B	CNU-8C
Acidic	Fading	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Ac	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4	4-5
	C	4	4	4-5	4-5	3-4	4-5
	PA	4	4	4-5	3-4	3-4	4-5
	PE	4	3-4	4-5	4-5	4	4-5
	A	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	W	4	4	4-5	4-5	4	4-5
Alkaline	Fading	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Ac	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4	4-5
	C	4	4-5	4-5	4-5	4	4-5
	PA	4	4-5	4-5	3-4	3-4	4-5
	PE	4	3-4	4-5	4-5	4	4-5
	A	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	W	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

[0258] Ac: 아세테이트; C: 면; PA: 폴리아마이드; PE: 폴리에스터; A: 아실; W: 울.

[0259] CNU-6C로 염색된 면 직물의 경우 세탁 견뢰도 및 탈색 견뢰도 등급이 4-5이고, CNU-8C로 염색된 면 직물 및 기타 염료로 염색된 면 직물에 대한 표시 등급은 3-4이다.

[0260] 건조 및 습윤 견뢰도 등급에 대한 크로킹 견뢰도는 테스트된 모든 직물에 대해 4-5이다. CNU-6C 및 CNU-8C로 염색된 면 직물은 내광성 등급이 4-5인 반면, 나머지 모든 염료로 염색된 면 직물은 3-4 등급이다.

[0261] 땀 견뢰도의 경우 산성 배지에서 퇴색 등급이 4-5이며, 염색 결과도 염료 CNU-6B 및 CNU-8B로 염색된 면 직물을 제외하고 4-5이다(아세테이트 및 PET에 대해 3-4 등급). 알칼리성 매체에서 퇴색 및 염색 견뢰도 등급은 4-5이다.

[0262] 염색 견뢰도 결과에 따르면 합성된 반응성 분산 염료는 상업적으로 허용 가능한 결과를 나타냈다. 이는 반응성 분산염료가 면 직물의 반응성 작용기와 강한 결합을 나타냈기 때문이다. 상기 결과에 비추어, 반응성 분산 염료는 섬유 산업에서 초임계 이산화탄소 조건으로, 면 직물의 염색에 적용될 가능성이 높음을 의미한다.

[0263] 색상 평가

[0264] 초임계 유체를 이용하여 염색된 면 직물의 색좌표를 CIELAB 이론을 이용하여 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 7과 같다.

표 7

[0265]

Dye	L^*	a^*	b^*	C^*	h	K/S
CNU-6A	54.44	-10.41	-19.49	22.10	241.89	6.77
CNU-6B	59.96	-9.21	-17.56	19.83	242.33	4.61
CNU-6C	52.58	-2.40	-33.61	33.69	265.91	8.51
CNU-8A	60.03	-3.38	-11.76	12.24	286.03	2.68
CNU-8B	66.17	6.11	-13.29	14.63	294.69	2.14
CNU-8C	62.71	-7.43	-15.76	17.42	244.77	3.86

[0266] 염색된 면직물의 명도 값은 52.58 내지 66.17이다. 상기 값으로부터 카르바메이트 반응성기를 갖는 염료(CNU-6A, CNU-6B 및 CNU-6C)는 시아누릭 클로라이드 반응성기를 갖는 염료(CNU-8A, CNU-8B 및 CNU-8C)에 비해 어두운 색을 나타냈다.

[0267] 면 직물의 염색에 이용한 CNU-8B의 색상 반대자에서 *의 양수 부호는 색상 색조가 색상 공간에서 붉은색 방향으로 이동했음을 의미한다. 면 직물에 음수 부호가 있는 다른 모든 염료는 색 공간에서 녹색 방향으로 이동된 색조를 나타낸다.

[0268] 또한, 모든 염료는 b^*의 음의 부호를 나타내어 색상 공간에서 색상이 푸른 빛을 띤 방향으로 이동했음을 나타낸다.

[0269] 색상 밝기(C^*) 값은 12.24에서 33.69까지 다양하며, CNU-6C는 더 밝고(33.69) CNU-8A는 더 어둡다(12.24). 상기 표 7은 합성된 안트라퀴논계 반응성 분산 염료가 초임계 CO_2 염색 조건에서 면 직물에 강한 색조 및 우수한 명도 특성을 나타냄을 의미한다.

[0270] 색강도(K/S) 시험 및 염색고착효율(%F) 시험

[0271] 도 9는 염색된 면 직물의 (K/S)염색, (K/S)추출 및 염색 고정 효율(%F)의 백분율이다. (K/S) 및 (%F)는 CNU-6C > CNU-6A > CNU-6B > CNU-8C > CNU-8A > CNU-8B 순으로 확인되었다.

[0272] 상기 결과에 의하면, 카바메이트 반응성 작용기를 갖는 염료(CNU-6 시리즈)가 시아누릭 클로라이드 반응성 작용기를 갖는 염료(CNU-8 시리즈)보다 높은 K/S 및 염료 고정 효율 값을 나타냈다. 상기 실험 결과는 초임계 이산화탄소 조건에서 카바메이트 반응성 작용기가 시아누릭 클로라이드 반응성 작용기보다 면 직물에 고정이 잘 됨을 의미한다.

[0273] 치환기와 관련하여, 안트라퀴논(anthraquinone) 발색단의 4번째 위치에 아밀(amyl)기가 치환된 염료는 톨릴(tolyl)기가 치환된 염료와 비교했을 때 유의하게 더 높은 K/S 값을 나타냈다(CNU-6 시리즈: 6C > 6A 및 6B, CNU에서 -8 시리즈: 8C > 8A 및 8B). 이는 장쇄 아밀 그룹의 강한 소수성 특성이 비극성 초임계 CO_2 매질에서 염료의 용해도를 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0274] 상기 결과에 비추어, CNU-6 계열은 CNU-8 계열에 비해, K/S 및 %F 효율이 높고, 이는 카르바메이트기와 직물의 -OH기간의 반응성이 시아누릭 클로라이드기 와 직물의 -OH기의 반응성보다 우수함을 의미한다.

[0275] 한편, 이러한 면직물의 카바메이트기와 직물의 -OH기의 친핵성 치환반응에서는 tert-부탄올 부산물이 방출되어 염색조에 친화적인 반면, 염화시아누릭과 직물의 -OH기 간의 반응은 염산 부산물이 방출되어 섬유를 손상시키고 염색 용기를 부식시킬 수 있다.

[0276] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 및 염색된 면 직물의 사진이다.

[0278] FT-IR 스펙트럼 분석

[0279] FT-IR을 통해, 면 직물의 하이드록시 작용기 및 반응성 분산 염료의 카바메이트 작용기 사이의 공유 결합(친핵성 치환 반응)형성 여부를 확인하였다.

[0280] 결과는 도 11과 같다.

[0281] 염색되지 않은 면 직물은 O-H 신축 진동으로 인해 3313 cm^{-1}에서 광대역이 나타나고 O- H 굽힘 진동에 해당하는 1157 cm^{-1}에서 중간 흡수 대역이 나타났다.

[0282] 면 직물은 $-CH_2-$ 단위를 갖는 고분자 구조를 포함한다. 따라서 대칭 및 비대칭 신축 밴드는 2934 내지 2830 cm^{-1}에서 넓은 피크로 나타난다. 1638 cm^{-1}에서의 피크는 흡착된 물 분자로 인한 것이다. 1025 cm^{-1}에서 관찰된 피크는 CO 신축 진동으로 인한 밴드이다.

[0283] CNU-6C 화합물로 염색한 면 직물은 3320 cm^{-1}(ν O-H 신축) 및 1162 cm^{-1}(ν O-H 굽힘)에서 피크가 관찰되었으며, 1745 cm^{-1}에서 새로운 흡수 밴드가 관찰되었으며, 이는 새로 형성된 에스테르 결합의 C=O 신축 진동에 의한 것이다. 또한, 1517 cm-1(ν C=C 신축) 및 1014 cm-1(ν C-O 신축)의 밴드가 확인되었다.

[0284] 마지막으로, 1745 cm^{-1} 및 1517 cm^{-1}에서 새로운 흡수 밴드가 나타났고, -OH(3313 cm^{-1})의 상대 흡수 강도가 감소하였으며, 이는 면직물의 C-6 위치에 있는 1차 -OH기 사이에 강한 공유 결합이 형성됨을 의미한다.

[0285] 현미경 연구

[0286] 면직물의 현미경 연구(염색 전후)는 SEM(주사 전자 현미경)을 이용하여 확인하였다. 염색 실험 전과 후의 원단 표면을 비교하면 약간의 변화가 관찰되었다.

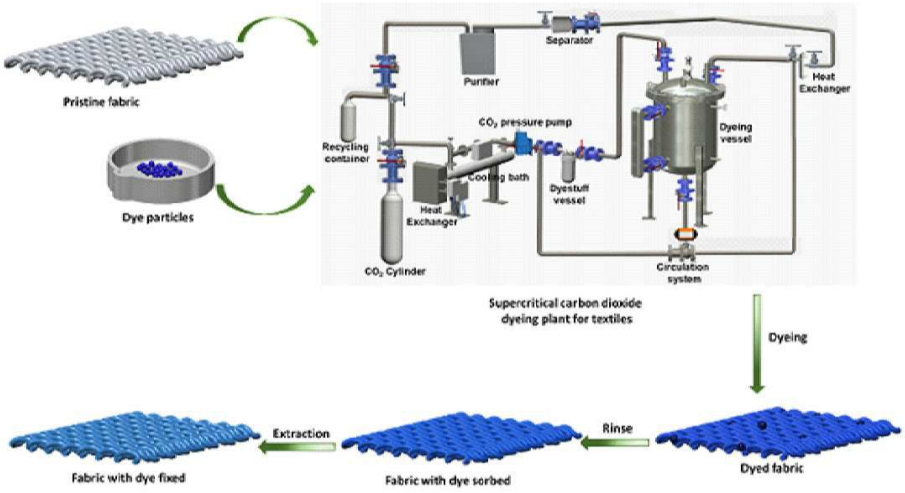
[0287] 도 12의 i는 염색하지 않은 면 직물로, 약간 주름이 있고 깨끗한 천의 표면에 약간의 알갱이가 부착되어 있다. ii 및 iii은 염색 후의 면 직물 표면으로, 염료 입자의 부착이 관찰되었다.

[0288] 염색 후, 면 직물은 부풀어 오르고 표면이 거칠어지고 열개져(dehiscent) 보였다. 이는 반응성 분산 염료에 의해 직물의 수소 결합이 절단되기 때문이다. CNU-6C(6ii)로 염색한 면 직물의 표면은 염화시아누르계 염료인 CNU-8C(6iii)보다 더 거칠었는데, 이는 면(-OH) 원단과 카바메이트 반응기 사이의 결합이 시아누릭 클로라이드 그룹보다 더 좋기 때문이다.

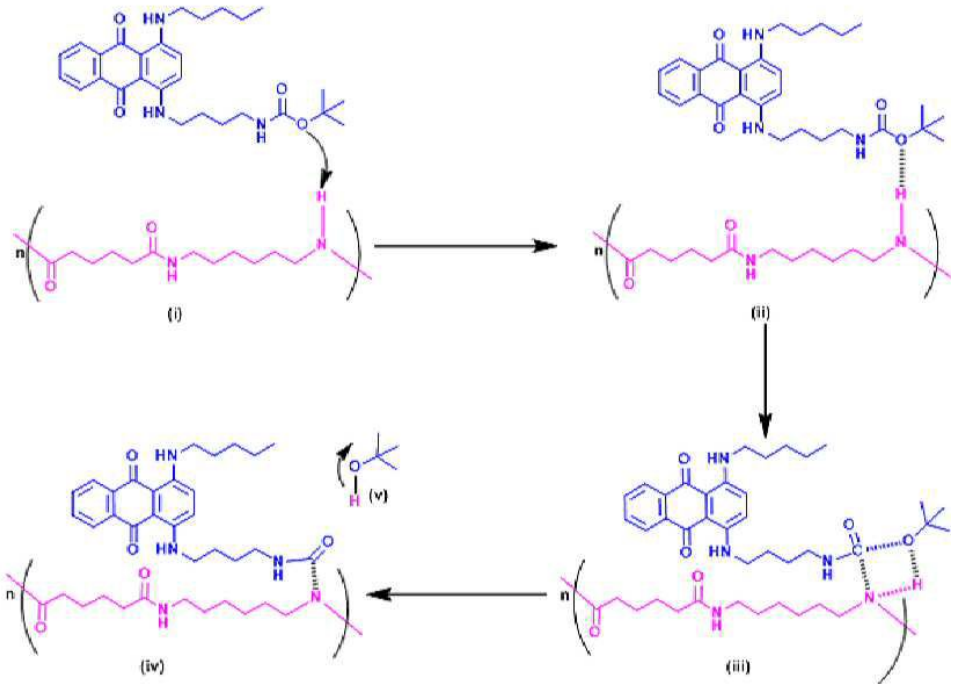
[0289] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

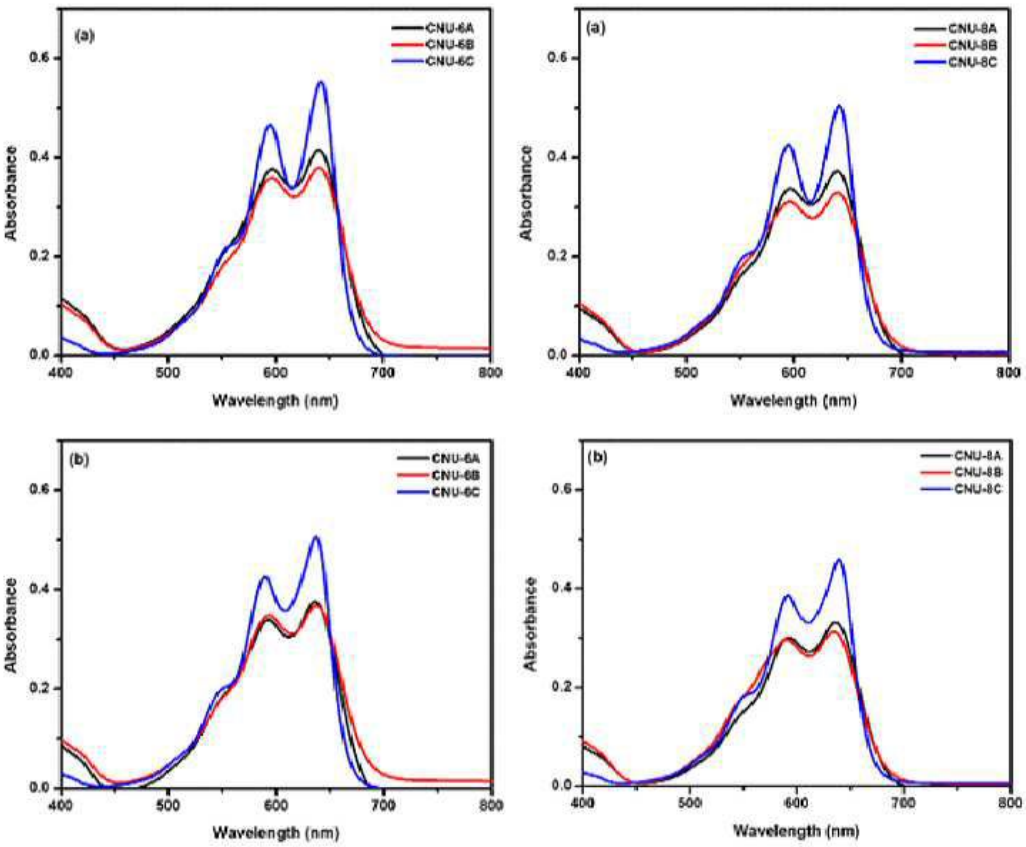
도면1



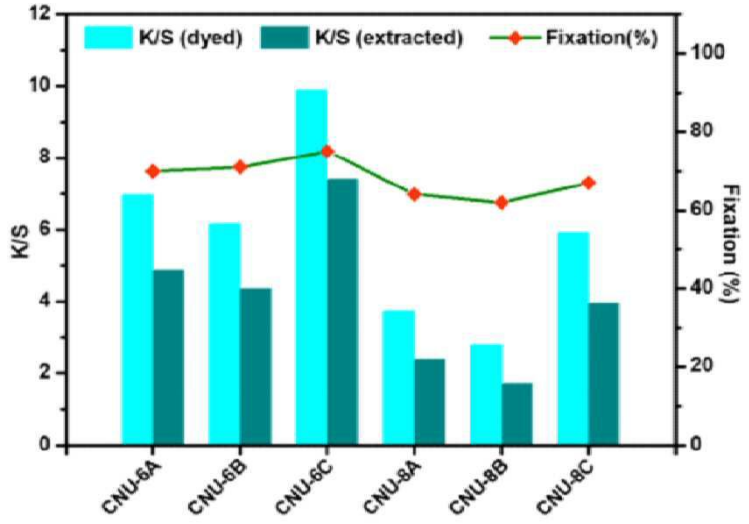
도면2


(i)
(ii)
(iii)
(iv)
(v)

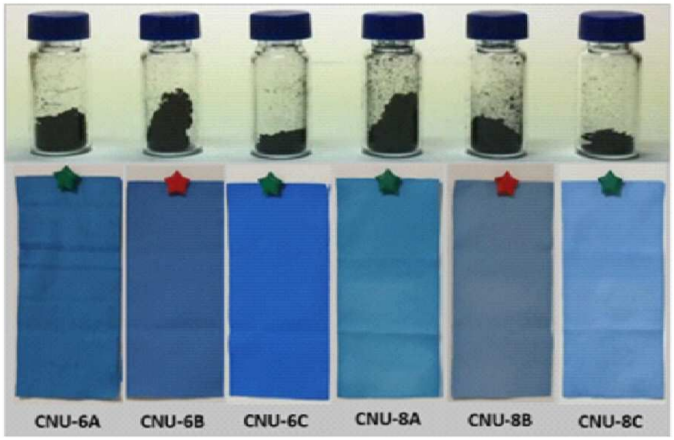
도면3


(a)
CNU-6A
CNU-6B
CNU-6C
Absorbance
Wavelength (nm)
(a)
CNU-8A
CNU-8B
CNU-8C
Absorbance
Wavelength (nm)
(b)
CNU-6A
CNU-6B
CNU-6C
Absorbance
Wavelength (nm)
(b)
CNU-8A
CNU-8B
CNU-8C
Absorbance
Wavelength (nm)

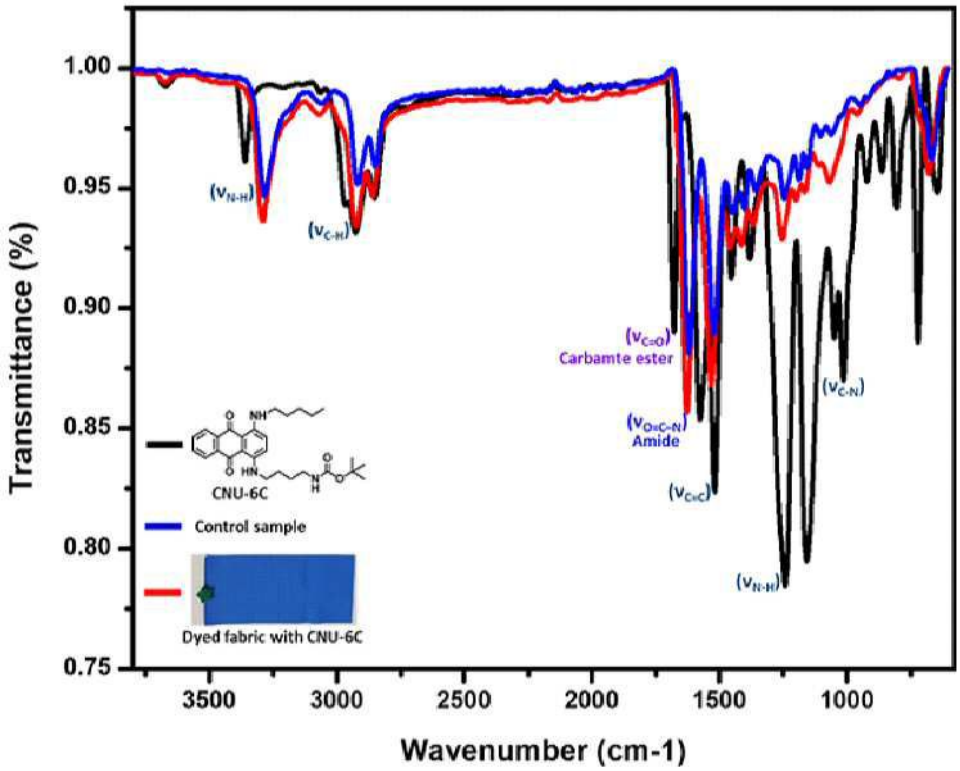
도면4


K/S (dyed)
K/S (extracted)
Fixation(%)
K/S
Fixation (%)
0
2
4
6
8
10
12
0
20
40
60
80
100
CNU-6A
CNU-6B
CNU-6C
CNU-8A
CNU-8B
CNU-8C

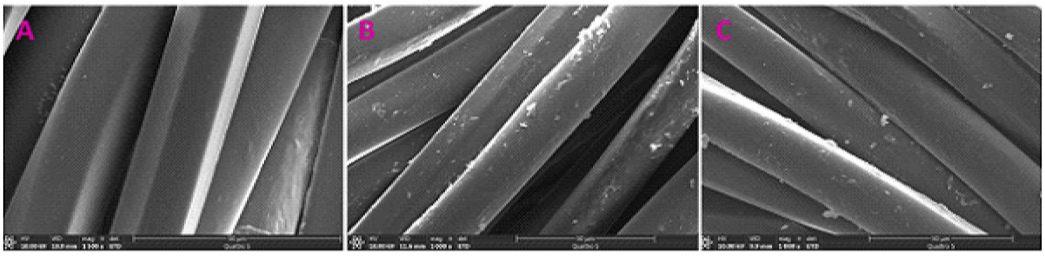
도면5


CNU-6A
CNU-6B
CNU-6C
CNU-8A
CNU-8B
CNU-8C

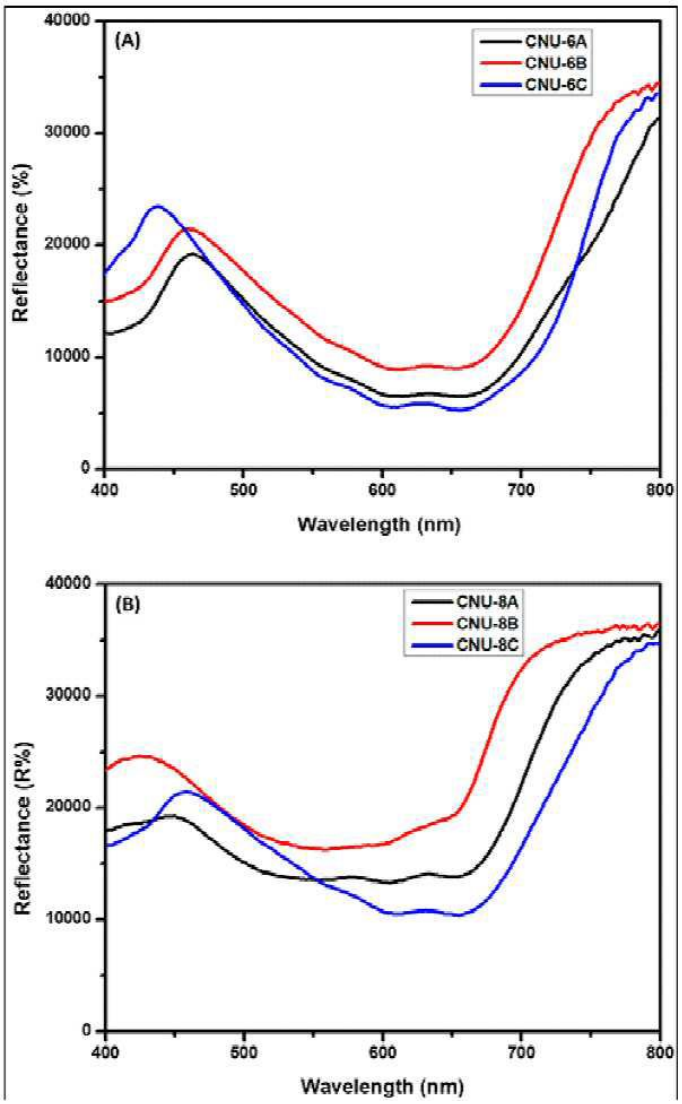
도면6


Transmittance (%)
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)
(νN-H)
(νC-H)
(νC=O)
Carbamte ester
(νO=C-N)
Amide
(νC=C)
(νC-N)
(νN-H)
CNU-6C
Control sample
Dyed fabric with CNU-6C

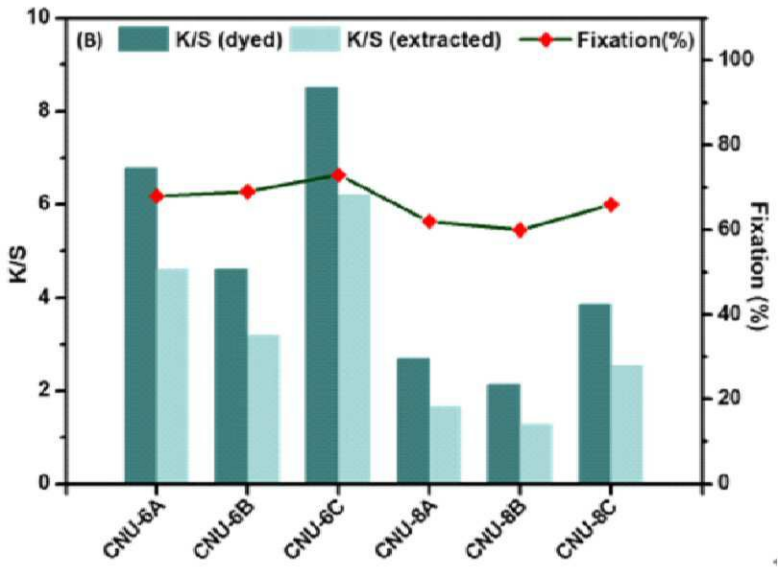
도면7


A
B
C

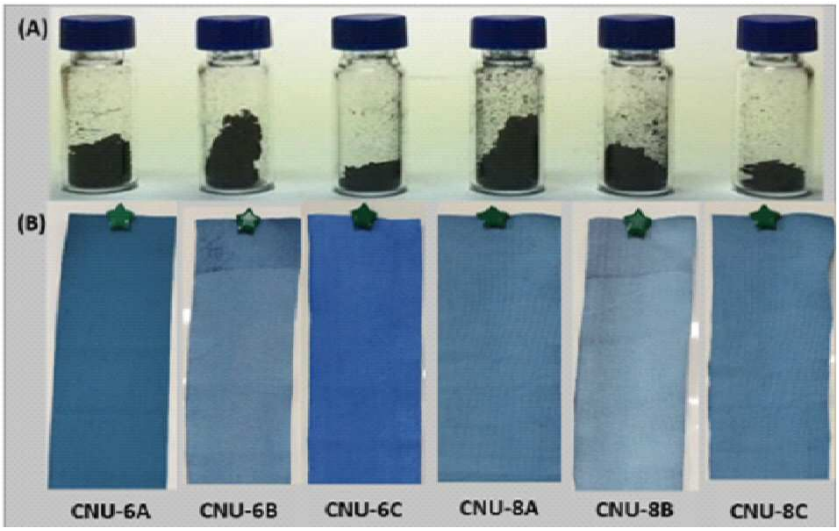
도면8


(A)
CNU-6A
CNU-6B
CNU-6C
Reflectance (%)
Wavelength (nm)
(B)
CNU-8A
CNU-8B
CNU-8C
Reflectance (R%)
Wavelength (nm)

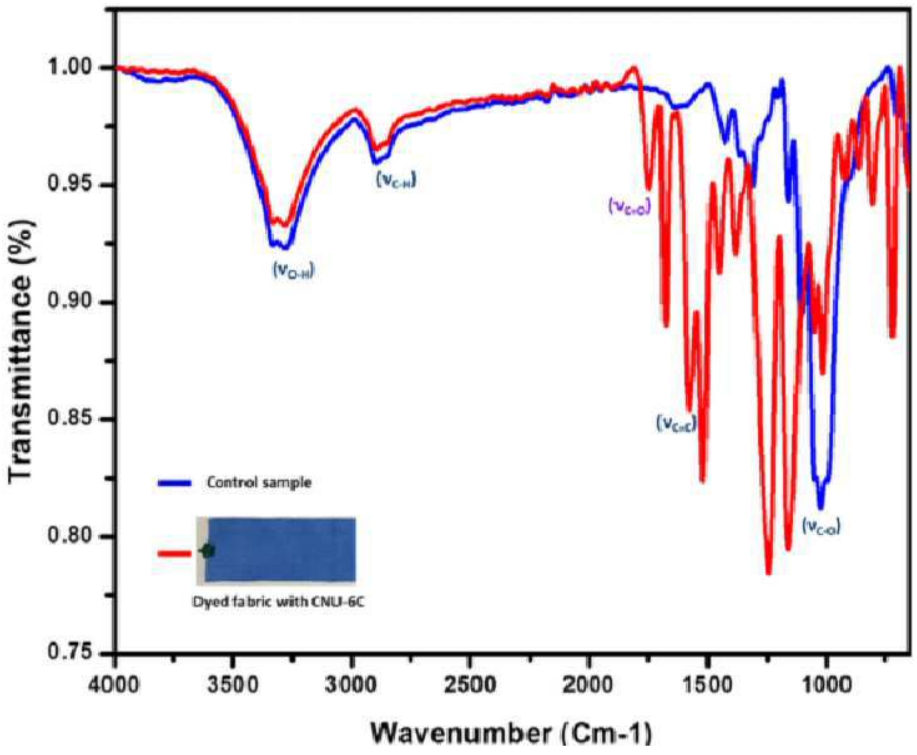
도면9


(B)
K/S (dyed)
K/S (extracted)
Fixation(%)
K/S
Fixation (%)
CNU-6A
CNU-6B
CNU-6C
CNU-8A
CNU-8B
CNU-8C

도면10



도면11



도면12

