(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0069442
(43) 공개일자 2021년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 57/00 (2006.01) *C09B 67/00* (2006.01)
D06P 1/38 (2006.01) *D06P 5/00* (2006.01)
G01N 21/78 (2006.01) *G01N 33/52* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09B 57/00 (2013.01)
C09B 67/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0159269
(22) 출원일자 2019년12월03일
심사청구일자 2019년12월03일

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

전체 청구항 수 : 총 9 항

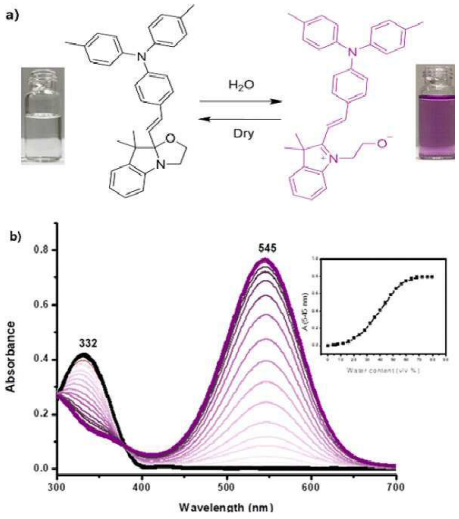
(54) 발명의 명칭 **신규한 옥사졸리딘계 염료 화합물 및 이를 포함하는 옥사졸리딘계 염료 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 옥사졸리딘계 염료 화합물 및 이를 포함하는 옥사졸리딘계 염료 조성물에 관한 것으로, 우수한 수 변색 특성으로 인해, 고 민감도 및 빠른 응답 속도를 나타낼 수 있어, 수분 감지 센서로의 활용도가 높고, 수분 감지 시, 시인성이 우수하다.

또한, 반복 사용에 의한 수 변색 특성이 저하되지 않고, 장시간 색이 지속되며, 물을 잉크로 활용이 가능한 옥사졸리딘계 염료 조성물을 포함하는 수 변색 직물로 제공될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D06P 1/38 (2013.01)
D06P 5/001 (2013.01)
G01N 21/78 (2013.01)
G01N 33/52 (2013.01)

명 세 서

청구범위

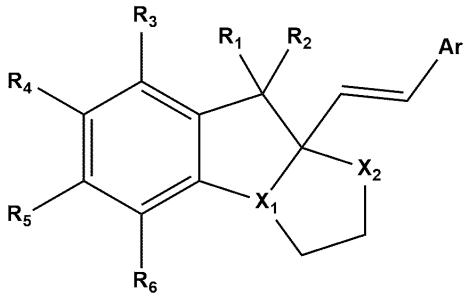
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하며,

수 변색 특성이 우수한

염료 화합물:

[화학식 1]



여기서,

X_1은 N 또는 $C(R_7)$이며,

X_2는 O, $N(R_8)$ 또는 $C(R_9)(R_{10})$이며,

Ar은 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이며,

R_1 내지 R_{10}은 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 1 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, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

상기 Ar 및 R_1 내지 R_{10}이 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.

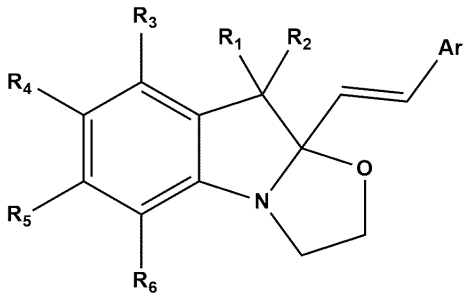
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인

염료 화합물:

[화학식 2]



여기서,

Ar 및 R_1 내지 R_6은 제1항에서 정의한 바와 같다.

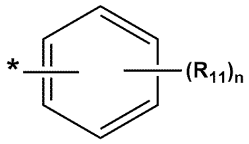
청구항 3

제1항에 있어서,

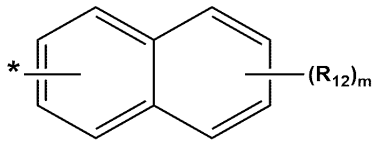
상기 Ar은 하기 화학식 3 내지 8로 표시되는 치환기인

염료 화합물:

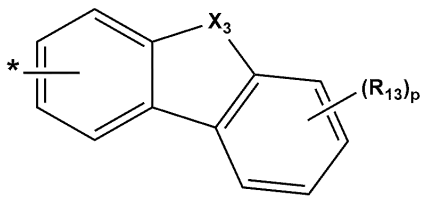
[화학식 3]



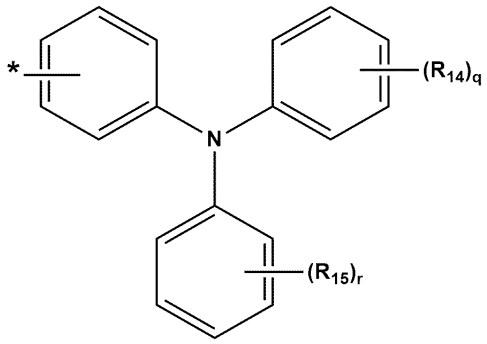
[화학식 4]



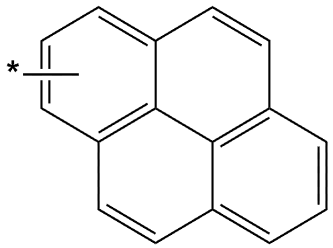
[화학식 5]



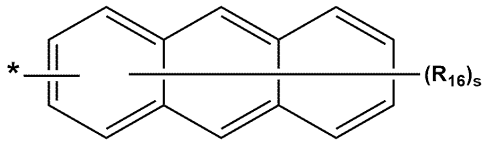
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



여기서,

n, q 및 r은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

m 및 p은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

s는 0 내지 9의 정수이며,

R_{11} 내지 R_{16}은 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 1 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, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

상기 R_{11} 내지 R_{16}이 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

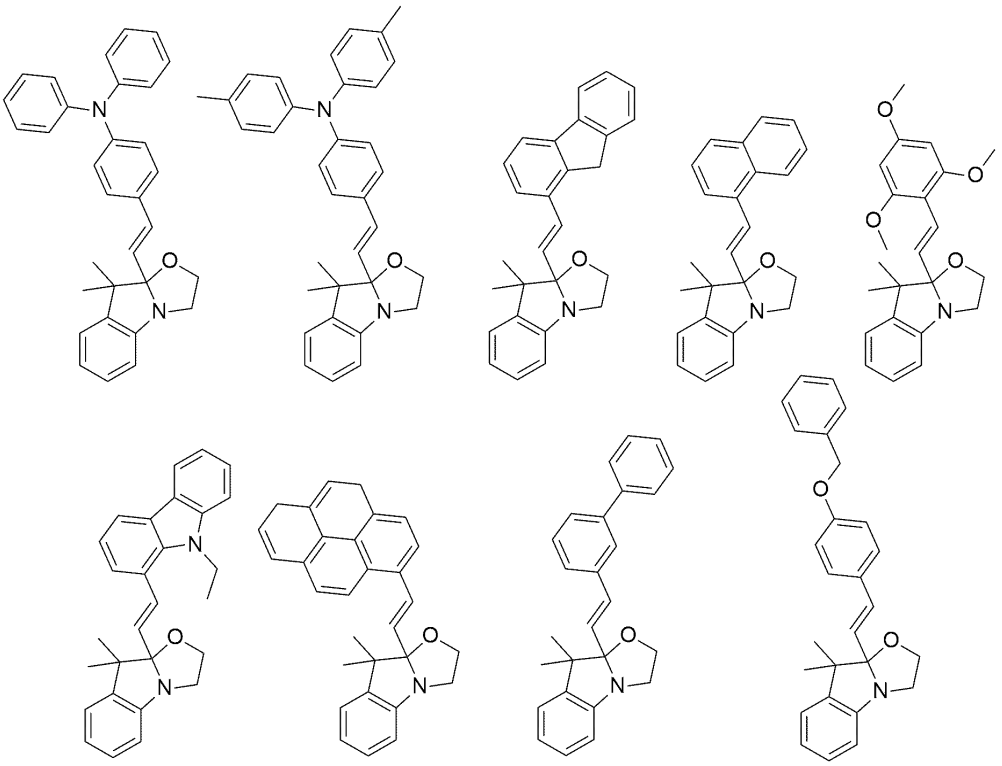
치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물 군으로부터 선택되는

염료 화합물:



청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 염료 화합물을 포함하는

수 변색 특성이 우수한

옥사졸리딘계 염료 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 염료 조성물은 고분자 필름, 종이, 유리, 금속 및 석재로 이루어진 기재의 일면에 코팅되어,

우수한 수 변색 특성을 나타낼 수 있는

옥사졸리딘계 염료 조성물.

청구항 7

제5항에 따른 염료 조성물로 코팅된

수 변색 특성이 우수한

섬유.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 섬유는 PET(폴리에스터), PEG(폴리에틸렌 글리콜), PVA(폴리비닐알코올), 나일론, 아크릴 섬유, 면 섬유 및 셀룰로오스 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는

섬유.

청구항 9

제1 직물층;

상기 직물층의 일면에 형성되는 수변색 코팅층; 및

상기 수변색 코팅층의 일면에 형성되는 제2 직물층을 포함하며,

상기 수 변색 코팅층은 제5항에 따른 염료 조성물을 포함하는

수 변색 직물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 옥사졸리딘계 염료 화합물 및 이를 포함하는 옥사졸리딘계 염료 조성물에 관한 것으로, 수 변색 특성을 가진 신규한 염료 화합물 및 이를 포함하는 염료 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 물은 대부분의 유기 용매에서 전형적인 오염물질이며, 대개 건조 공정이 보장되어야 하는 화학 반응 및 산업 생산 공정에서 방해물로 취급된다.

[0003] 결정적으로, 화학 생산 공장의 공정 조건 하에서, 특히 정제 산업의 경우에 있어, 물은 금속 부식을 유도하고 금속계 시료를 퀀칭시키며, 촉매의 비활성화와 저하를 유발할 수 있다.

[0004] 그렇기 때문에, 유기 매질에서의 물의 검출 및 정량화는 매우 중요한 사항이다.

[0005] 현재, 가스 스트림 또는 액상에서 물 함량의 정량화에 대한 전통적인 방법이 널리 알려져 있지만, 작업 및 장치 비용 그리고 이의 시간-소모적인 특성과 같은 많은 문제점들이 존재한다.

[0006] 습도센서(Humidity sensor; 이하, 본원에서 "수분센서"로도 지칭함)는 자동차, 생물의학, 화학 및 전자산업 분야를 비롯해 과학적 연구 실험실에서도 광범위하게 이용되고 있는 중요한 센서이다.

[0007] 이러한 습도센서는 전자기기용 정밀 공기 조절(Precision air conditioning controls), 공기 흡입 시스템(Breathing air systems) 및 가압 전기통신 전송 케이블용 수분 알람(Moisture alarms for pressurized telecommunications transmission cables) 등에 일반적으로 적용되고 있다.

[0008] 현재 시중의 습도센서 대부분은 주변환경의 수분 수준을 정밀하게 측정하기 위해 무기(Inorganic)- 또는 유기(Organic)-기반의 습도 싱 물질을 사용하고 있다.

[0009] 이 중 무기-기반 센싱 물질(예컨대, Al_2O_3, In_2O_3, $MnWO_4$, SiO_2, SnO_2, TiO_2, WO_3 및 $ZrTiO_3$)은 수분에 대한 민감도는 우수하지만, 높은 공정 온도(1000℃)를 요구하는 바 마이크로칩 제작 산업에서의 활용성이 제한되어 반도체 제조 분야에는 적합하지 않은 단점이 있다.

[0010] 이러한 무기 물질을 고-가용성의 유기 또는 폴리머-기반 센싱 물질(예컨대, 폴리비닐 알코올, 폴리(디메틸디알릴암모늄 클로라이드), 폴리(소듐 p-스티렌 설포네이트), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리아닐린 및 이들의 유도체)로 대체하려는 몇몇 시도들이 있었으며, 이들 물질은 저온에서 용액-공정이 가능하다는 등의 장점을 지닌다.

[0011] 그러나, 일부 경우 이러한 유기 물질의 높은 수용성은 큰 단점으로 작용하는데, 특히 이러한 중합 물질이 높은 습도 조건에서 사용되어야 할 경우가 그러하다.

[0012] 또한, 종래 대부분의 저항 센서(Resistive sensor)는 응답시간(전형적으로, 10초~30초 범위)이 상대적으로 느리다는 결정적 약점을 지니고 있으며, 몇몇 저가의 습도센서는 1 내지 2분이 넘는 긴 응답시간을 지녀 사실상 실

용성이 없을 정도이다.

[0013] 따라서, 이들 센서는 고-민감도, 빠른 응답 및 높은 에너지 효율을 요구하는 웨어러블 및 모바일 전자기기에 통합 적용하기에는 부적합 문제가 있다.

[0014] 이러한 문제를 해결하기 위해, 수분을 감지할 수 있고, 고-민감도, 빠른 응답 속도를 나타낼 수 있는 센서용 화합물의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) KR 10-1796829 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 신규한 옥사졸리딘계 염료 화합물 및 이를 포함하는 옥사졸리딘계 염료 조성물에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 다른 목적은 우수한 수 변색 특성으로 인해, 고 민감도 및 빠른 응답 속도를 나타낼 수 있는 신규한 옥사졸리딘계 염료 화합물 및 이를 포함하는 옥사졸리딘계 염료 조성물에 관한 것이다.

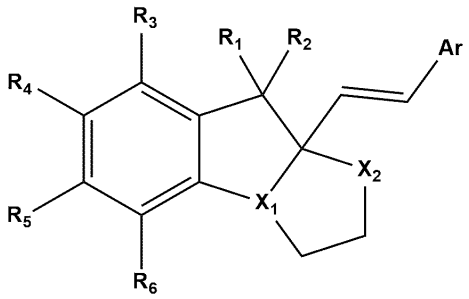
[0018] 본 발명의 다른 목적은 고 민감도 및 빠른 응답 속도로 인해 수분 감지 센서로의 활용도가 높고, 수분 감지 시, 시인성이 우수한 신규한 옥사졸리딘계 염료 화합물 및 이를 포함하는 옥사졸리딘계 염료 조성물에 관한 것이다.

[0019] 본 발명의 다른 목적은 반복 사용에 의한 수 변색 특성이 저하되지 않고, 장시간 색이 지속되며, 물을 잉크로 활용이 가능한 옥사졸리딘계 염료 조성물을 포함하는 수 변색 직물에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하며, 수 변색 특성이 우수하다:

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 여기서,

[0024] X_1은 N 또는 $C(R_7)$이며,

[0025] X_2는 O, $N(R_8)$ 또는 $C(R_9)(R_{10})$이며,

[0026] Ar은 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이며,

[0027] R_1 내지 R_{10}은 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 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알

케닐기, 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, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

[0028] 상기 Ar 및 R_1 내지 R_{10}이 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.

[0029] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 옥사졸리딘계 염료 조성물은 상기 염료 화합물을 포함하며, 수 변색 특성이 우수하다.

[0030] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 섬유는 상기 염료 조성물로 코팅되어 수 변색 특성이 우수하다.

[0031] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 수 변색 직물은 제1 직물층; 상기 직물층의 일면에 형성되는 수변색 코팅층; 및 상기 수변색 코팅층의 일면에 형성되는 제2 직물층을 포함하며, 상기 수 변색 코팅층은 상기 염료 조성물을 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0033] 본 발명에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 본 발명에서 “헤테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0041] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 본 발명에서 "변색(chromism)"은 내부 또는 외부의 자극에 반응하여 분자 전체의 흡수(Absorption) 또는 방출(Emission) 스펙트럼이 변화를 보이는 것으로, 가역적으로 색이 변하는 색전이 현상을 의미한다.

발명의 효과

[0045] 본 발명의 신규한 옥사졸리딘계 염료 화합물 및 이를 포함하는 옥사졸리딘계 염료 조성물에 관한 것으로, 우수한 수 변색 특성으로 인해, 고 민감도 및 빠른 응답 속도를 나타낼 수 있어, 수분 감지 센서로의 활용도가 높고, 수분 감지 시, 시인성이 우수하다.

[0046] 또한, 반복 사용에 의한 수 변색 특성이 저하되지 않고, 장시간 색이 지속되며, 물을 잉크로 활용이 가능한 옥사졸리딘계 염료 조성물을 포함하는 수 변색 직물로 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물의 수 변색 특성 및 UV-vis 스펙트럼 측정 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 이용한 직물의 제조 방법에 대한 개념도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 이용한 직물의 XPS 측정 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 이용한 직물의 SEM 측정 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 포함하는 직물의 수분 노출 시 색상 변화 및 확산 반사 스펙트럼(Diffuse reflectance spectra) 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 포함하는 직물의 색상 변화에 대한 개념도이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 포함하는 직물의 잉크젯 프린팅 및 사용 예시에 관한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 포함하는 직물의 물 노출 시 시간에 따른 반사값의 변이 및 10회 재 사용 시의 반사값에 관한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 포함하는 직물에 물 잉크를 사용할 때의 예시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 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.

[0049] 본 발명은 수 변색 특성이 우수한 염료 화합물에 관한 것으로, 상기 염료 화합물은 신규한 옥사졸리딘계 화합물에 관한 것이다.

[0050] 변색성(chromism)는 일반적으로 사람의 눈이나 분광 광도계를 사용하여 감지할 수 있는 화학적 화합물의 색 변

화와 관련된 가역적 프로세스이다.

[0051] 수 많은 응용으로 인해 변색성은 광(Photo-), 열(Thermo-), 수(Hydro-), 전기(Electro-), 압전(Piezo-), 용매(Solvato-), 역학(Mechano-), 기체(Gaso-), 이온(Iono-) 및 크로노(Chrono-) 변색성과 같은 여러 가지 범주로 구분된다.

[0052] 상기 수 변색성(Hydrochromism)은 물에 대한 고유한 비색 반응을 나타내는 이 현상은 생체 용매용 습도 센서 및 유기 용매의 수분 함량 측정 장치로의 적용이 가능해 다양한 분야로의 적용이 가능하다.

[0053] 상기와 같은 염료 조성물의 특성을 이용하여, 물과 접촉 시 경고 문구가 나타나거나, 특정 이미지가 나타나도록 사용이 가능하다. 이에, 상기 화합물을 용매에 용해시킨 후, 염색 또는 코팅 등의 방식으로 활용이 가능하여, 잉크, 페인트 및 지시약과 같은 용도로의 활용이 가능하다. 상기 용도는 물 감지 센서로 역할을 수행할 수 있다.

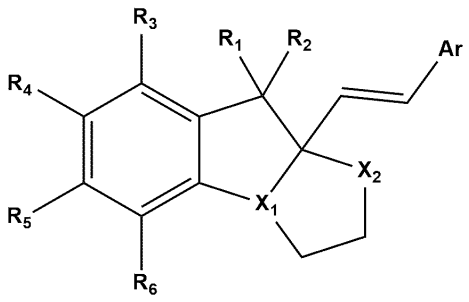
[0054] 종래 알려진 옥사졸리딘계 화합물은 수 변색 특성을 가진 것이 일부 존재하나, 대다수 판매 가격이 비싸고, 종이-기반의 수 변색 재료 또는 비 섬유질의 적용에만 활용되었을 뿐, 기능성 섬유 재료로의 활용은 불가하였다.

[0055] 종래 알려진 옥사졸리딘계 화합물은 화합물 내 고리의 오픈 및

[0056] 이는 종래 알려진 옥사졸리딘계 화합물은 기능성 섬유 재료로 활용이 불가함을 의미하며, 수 변색 특성을 가진 기능성 섬유 재료로 활용이 가능하게 되면, 레인코트, 우산, 스마트 섬유 간판 및 워터젯(Water-jet) 인쇄와 같이 활용도가 매우 넓어진다.

[0057] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0058] [화학식 1]

[0059] 

[0060] 여기서,

[0061] X_1은 N 또는 C(R_7)이며,

[0062] X_2는 O, N(R_8) 또는 C(R_9)(R_{10})이며,

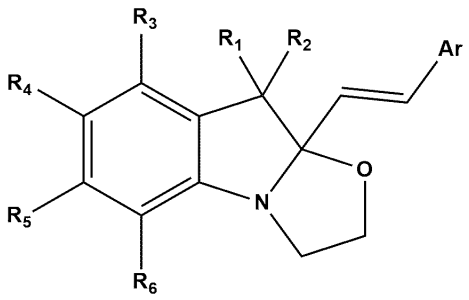
[0063] Ar은 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이며,

[0064] R_1 내지 R_{10}은 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 1 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, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

[0065] 상기 Ar 및 R_1 내지 R_{10}이 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.

[0066] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0067] [화학식 2]

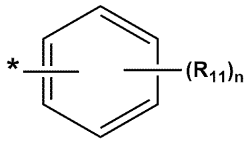
[0068] 

[0069] 여기서,

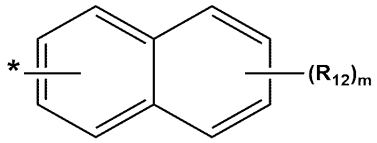
[0070] Ar 및 R_1 내지 R_6은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0071] 상기 Ar은 하기 화학식 3 내지 8로 표시되는 치환기일 수 있다:

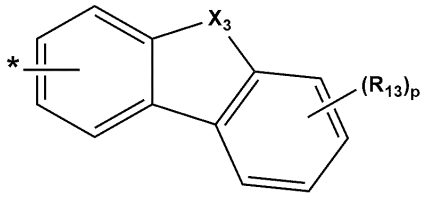
[0072] [화학식 3]

[0073] 

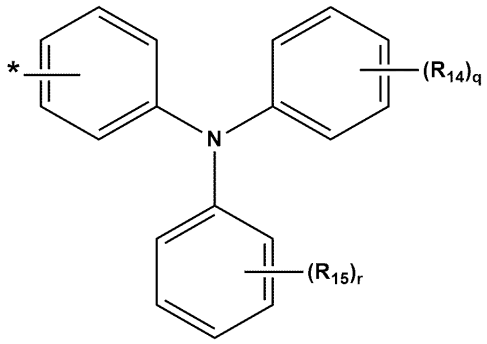
[0074] [화학식 4]

[0075] 

[0076] [화학식 5]

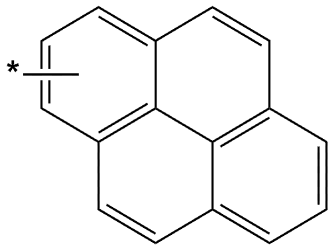
[0077] 

[0078] [화학식 6]



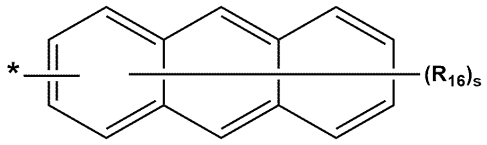
[0079]

[0080] [화학식 7]



[0081]

[0082] [화학식 8]



[0083]

[0084] 여기서,

[0085] n, q 및 r은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0086] m 및 p은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

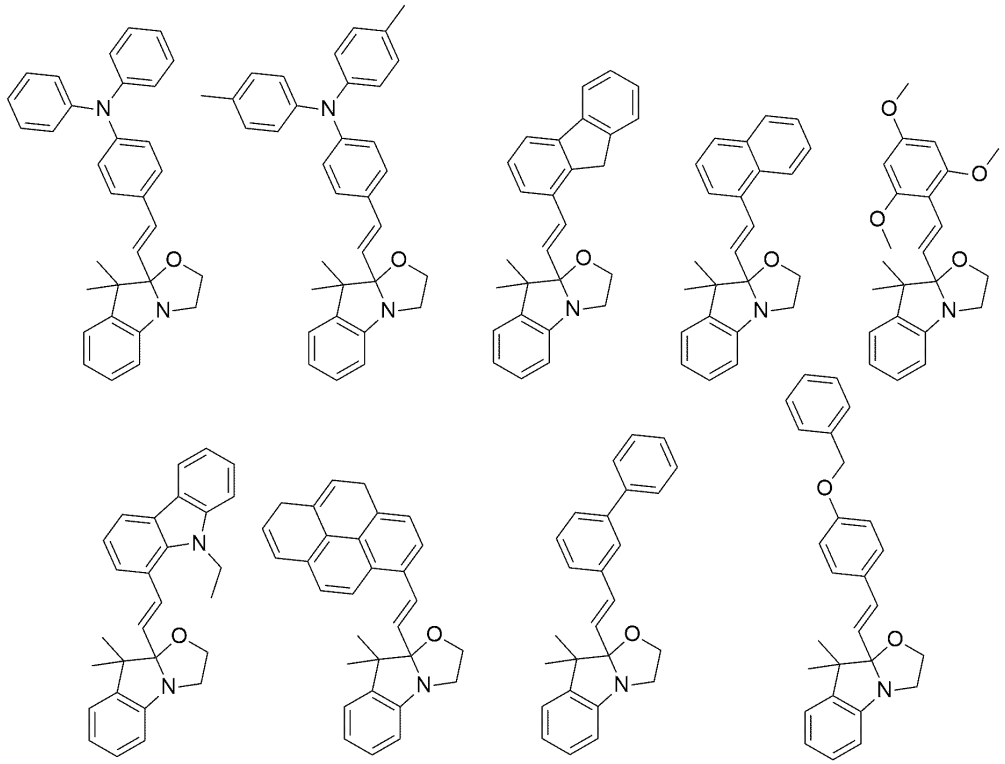
[0087] s는 0 내지 9의 정수이며,

[0088] R_{11} 내지 R_{16}은 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 1 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, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

[0089] 상기 R_{11} 내지 R_{16}이 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.

[0090] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물 군으로부터 선택될 수 있다:

[0091] 

[0092] 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 옥사졸린계 화합물은 물과의 반응 시, 색상 변화가 나타나게 되며, 이때의 색상 변화는 옥사졸리딘계 화합물 내, 고리의 오픈 및 결합에 의해 발생된다.

[0093] 보다 구체적으로, 옥사졸리딘계 화합물이 물과 반응하게 되면, 고리가 오픈되어, 색상 변화가 발생하게 되며, 다시 건조시키면, 오픈된 고리가 결합(closed)되면서, 무색으로 색상이 변화하게 된다.

[0094] 이때, 고리 오픈에 의한 색상 변화 시, 구체적인 색상은 옥사졸리딘계 화합물에 치환된 치환기에 의해 결정되는 것으로, 시안성을 높일 수 있는 치환기가 결합됨에 따라, 수 변색 센서로의 활용성이 높아진다고 할 것이다.

[0095] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 옥사졸리딘계 염료 조성물은 상기 염료 화합물을 포함하여, 수 변색 특성이 우수하다.

[0096] 상기 염료 조성물은 고분자 필름, 종이, 유리, 금속 및 석재로 이루어진 군으로부터 선택된 기재의 일면에 코팅되어, 우수한 수 변색 특성을 나타낼 수 있어 수분 감지 센서로의 활용 가능성이 매우 높다.

[0097] 또한, 장 시간 수 변색 특성을 유지하기 위해, 상기 기재층의 일면에 코팅층을 형성하고, 상기 코팅층의 일면에 보호층을 추가로 형성하게 되면, 염료 조성물의 직접적인 대기와의 접촉을 방지하여 장시간 수 변색 특성을 유지할 수 있다.

[0098] 상기 염료 조성물은 상기 본 발명의 염료 화합물 및 용매를 포함할 수 있고, 상기 예시에 국한되지 않고, 코팅 조성물로 사용 가능한 구성은 모두 사용이 가능하다.

[0099] 상기 용매는 아세톤(Acetone), 아세토나이트릴(Acetonitrile), 에테르(ether), 엔-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸폼아미드(Dimethylfomamide), 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide), 자일렌(Xylene), 벤젠(Benzene), 클로로폼(Chloroform), 톨루엔(Toluene), 테트라하이드로퓨란(THF), 글리세린(Glycerin), 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 디메틸피롤리돈(Dimethylpyrrolydone), 사이클로헥산(Cyclohexane), 디메틸술폭사이드(Dimethyl sulphoxide), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), N,N-디메틸폼아미드(N,N-dimethyl formamide), 메탄올(Methanol), 3차 부틸알코올(Tertiary butyl alcohol) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0100] 상기 염료 조성물은 본 발명의 일 실시예에 따른 옥사졸리딘계 화합물; 용매; 및 고분자 화합물을 포함할 수 있

다.

[0101] 상기 고분자 화합물은 PET, PEG, PVA 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 PEG 및 PVA를 모두 포함할 수 있다.

[0102] 본 발명의 다른 일 실시예로, 수 변색 섬유는 상기 염료 조성물로 코팅될 수 있다.

[0103] 상기 섬유는 PET(폴리에스터), PEG(폴리에틸렌 글리콜), PVA(폴리비닐알코올), 나일론, 아크릴 섬유, 면 섬유 및 셀룰로오스 섬유로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0104] 본 발명의 옥사졸리딘계 화합물을 염료 조성물로 제조 후, 섬유의 외층에 코팅하여 코팅층을 형성할 수 있고, 섬유 내 코팅층을 형성함에 따라, 상기 염료 조성물의 수 변색 특성이 그대로 유지되어 물과 접촉 시 색상 변화가 나타나게 된다.

[0105] 또한, 본 발명의 염료 조성물을 사용한 섬유는 직물로 이용 시, 반복 사용에 따른 재사용성도 우수하다.

[0106] 섬유는 사용 상태에 따라, 수회 반복하여 세탁하여 사용하는 것이 일반적인 점을 고려할 때, 수회 세탁에 의해서도 수 변색 특성을 유지할 수 있는지 여부가 매우 중요한 특성에 해당된다.

[0107] 본 발명의 수 변색 특성을 가지는 섬유의 경우, 직물로 제조 시, 반복 사용에 의해서도 수 변색 특성이 유지될 수 있다.

[0108] 이러한 수 변색 특성을 높이기 위한 방안으로, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 직물은 제1 직물층; 상기 직물층의 일면에 형성되는 수변색 코팅층; 및 상기 수변색 코팅층의 일면에 형성되는 제2 직물층을 포함할 수 있다.

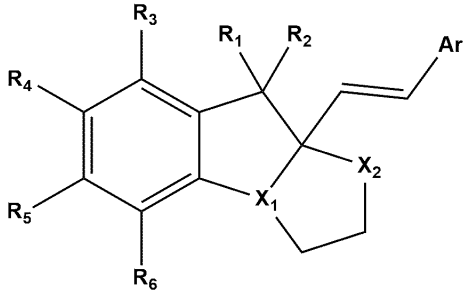
[0109] 일 실시예로, 상기 제1 직물층 및 제2 직물층은 섬유로 제조되는 직물은 모두 사용이 가능하다.

[0110] 예를 들어, 상기 제1 직물층은 PET(폴리에스터), PEG(폴리에틸렌 글리콜), PVA(폴리비닐알코올), 나일론, 아크릴 섬유, 면 섬유, 셀룰로오스 섬유 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 상기 예시에 국한되지 않고 직물 재료로 사용 가능한 소재는 모두 사용이 가능하다.

[0111] 상기 제1 직물층의 일면에 코팅층을 형성하게 되며, 이때 코팅층은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물을 이용한 것이며, 상기 염료 조성물은 옥사졸리딘계 화합물을 포함할 수 있다.

[0112] 바람직하게, 염료 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 옥사졸리딘계 화합물; 용매 및 고분자 화합물을 포함할 수 있으며, 상기 고분자 화합물은 PET, PEG, PVA 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 PEG 및 PVA를 모두 포함할 수 있다:

[0113] [화학식 1]

[0114] 

[0115] 여기서,

[0116] X_1은 N 또는 $C(R_7)$이며,

[0117] X_2는 O, $N(R_8)$ 또는 $C(R_9)(R_{10})$이며,

[0118] Ar은 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이며,

[0119] R_1 내지 R_{10}은 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 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알

케닐기, 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, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

[0120] 상기 Ar 및 R_1 내지 R_{10}이 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.

[0121] 상기 염료 조성물을 이용하여 제1 직물층의 일면에 코팅층을 형성하고, 제2 직물층을 적층할 수 있다.

[0122] 이때 제2 직물층은 PET(폴리에스터), PEG(폴리에틸렌 글리콜), PVA(폴리비닐알코올), 나일론, 아크릴 섬유, 면 섬유, 셀룰로오스 섬유 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 바람직하게는 PVA이지만, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0123] 이때, 제1 직물층에 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물을 이용하여 코팅층을 형성하면, 물과의 접촉에 의한 수 변색 특성이 나타날 수 있으나, 염료 조성물과 대기의 직접적인 접촉에 의한, 장기 지속성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0124] 이에, 바람직하게는 제2 직물층이 적층되어 염료 조성물과 대기의 직접적인 접촉을 방지하게 되면, 재사용에 따른 반복 사용이 가능하게 되고, 수 변색에 의한 색상 변화 효과가 보다 장시간 유지될 수 있다.

[0125] 상기 수 변색 직물은 직물 재료에 본 발명의 염료 조성물을 이용하여 코팅층을 형성하고, 직물층을 추가로 적층하여 제조할 수 있고,

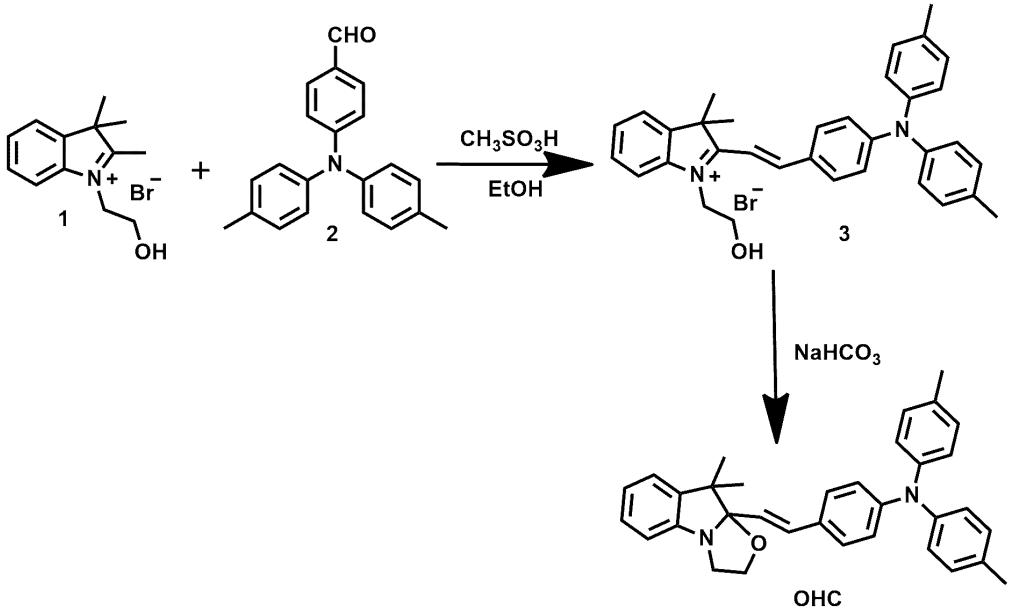
[0126] 단 섬유의 일면에 코팅층을 형성하고, 추가로 제2 섬유층을 형성하는 방식으로도 제조가 가능하다.

[0127] 즉, 단 섬유 형태인 PET 섬유의 일면에 염료 조성물을 이용하여 수 변색 코팅층을 형성하고, 이후 수 변색 코팅층의 일면에 PVA 코팅층을 형성하여 수 변색 섬유로 제조가 가능하다.

[0128] 제조된 수 변색 섬유를 이용하여 직물로 제조하게 되면, 본 발명의 수 변색 직물 재료로 제조가 가능하다.

[0129] 상기 본 발명의 일 실시예에 대해 실험예를 통해 구체적으로 설명하고자 한다.

[0130] 옥사졸리딘계 화합물의 제조



[0131]

[0132] 화합물 1 (2.84 g, 10 mmol) 및 4-(디-p-톨릴아미노)벤즈알데하이드(4-(di-p-tolylamino)benzaldehyde) 2(3.6 g, 12 mmol)는 불활성 대기 하에서 에탄올(50 mL)에 용해하였다. 상기 반응 혼합물에 메탄 술폰산(Methane sulfonic acid) 5 방울을 첨가하고, 6시간 동안 반응하였다. 이후, 상온에서 반응을 계속 진행하고, 침전물이 형성되면, EtOAc로 세척하였다. 합성된 화합물 3은 5% $NaHCO_3$ 수용액을 이용하여 pH 8로 염기성화하였다.

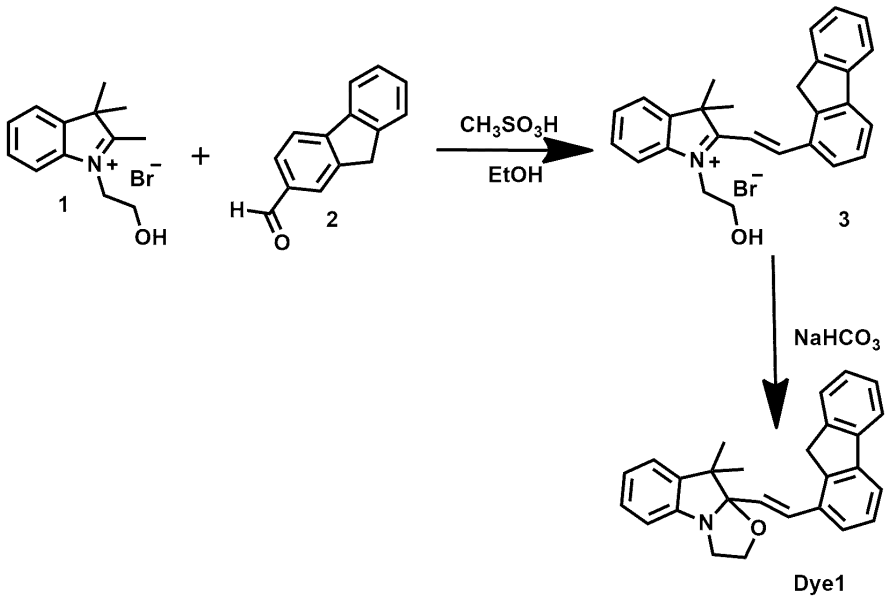
[0133] 이후, 디클로로메탄으로 추출하고, 황산나트륨을 사용하여 건조시킨 후 농축하여 무색의 고형(80%, 3.88g)을 제조하였다.

[0134] ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 7.22 (d, J = 8.6, 2H), 7.06-7.10 (m, 1H), 6.96-7.02 (m, 5H), 6.84-6.94 (m, 7H), 6.70-6.74 (m, 2H), 6.07 (d, J = 15.9, 1H), 3.68-3.73 (m, 1H), 3.53-3.62 (m, 2H), 3.36-3.41 (m, 1H), 2.24 (s, 6H), 1.37 (s, 3H), 1.09 (s, 3H).

[0135] ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d6): δ 150.6, 148.0, 145.1, 139.8, 132.7, 131.8, 129.9, 127.5, 127.4, 123.4, 122.4, 122.3, 121.6, 111.9, 110.1, 63.4, 50.1, 47.9, 28.4, 20.8, 20.3.

[0136] IR (KBr tablet) ν_{max}/cm^{-1}: 3012, 3001, 1598, 1501, 1318, 1270, 1174, 1108, 974, 811, 745, 717.

[0137] ESI-MS: 487.5 $[M+H]^+$.



[0138]

[0139] 화합물 1(2.84g, 10 mmol) 및 9H-플루오렌-2-카바알데하이드(9H-fluorene-2-carbaldehyde) 2(2.3g, 12 mmol) 불활성 분위기 하에서 에탄올(50mL)에 혼합하여 혼합 반응물을 제조하였다. 상기 혼합 반응물에 5 방울의 메탄술폰산을 첨가하고 6 시간 동안 반응하였다. 이후, 반응을 실온에서 진행하여, 침전물을 형성하고, 이를 EtOAc로 세척하였다.

[0140] 상기 반응에 의해 제조된 화합물 3은 5 % $NaHCO_3$ 수용액을 이용하여 pH 8로 염기성화한 후, 디클로로 메탄으로 분리하고, 황산나트륨을 이용하여 건조 및 농축하여 Dye1을 무색 고체로서 수득 하였다(3.08g, 80% 수율).

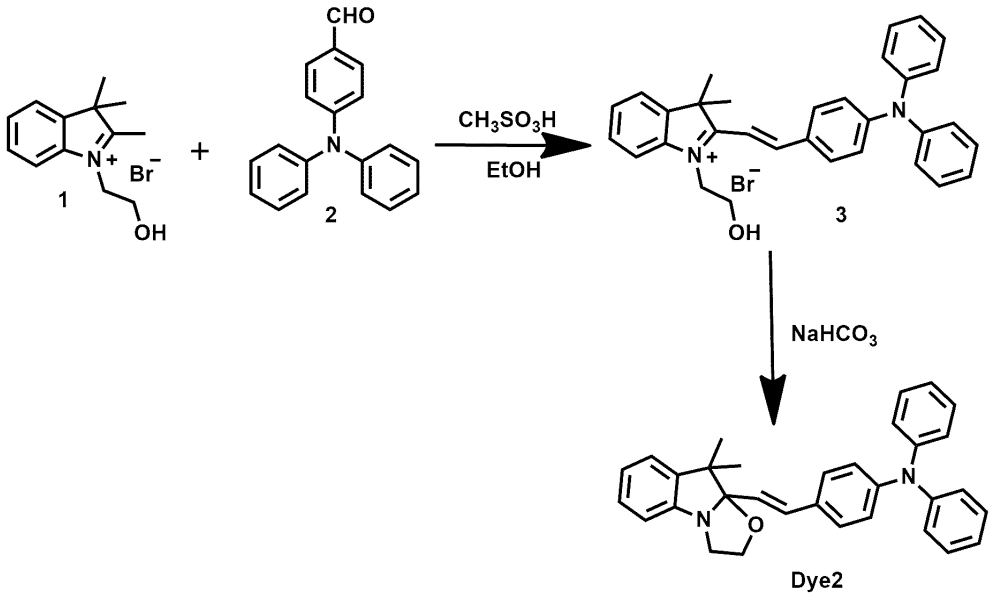
[0141] Mp: 146.0 - 147.0℃,

[0142] ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 7.75 (d, J = 8.6, 2H), 6.97-7.52 (m, 6H), 6.70-6.72 (m, 4H), 6.09 (d, J = 15.9, 1H), 3.60-3.75 (m, 3H), 3.51-3.62 (m, 2H), 3.36-3.42 (m, 1H), 1.38 (s, 3H), 1.09 (s, 3H).

[0143] ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d6): δ 149.6, 143.6, 142.3, 140.5, 138.7, 134.1, 131.5, 128.7, 124.8, 122.0, 110.9, 108.9, 62.5, 49.1, 46.9, 35.8, 27.4, 19.3.

[0144] IR (KBr tablet) νmax/cm^{-1}: 2959, 1681, 1605, 1453, 1292, 1172, 976, 919, 765, 731.

[0145] ESI-MS m/z 380.3 $[M+H]^+$.



[0146]

[0147] 화합물 1(2.84g, 10mmol) 및 4-(디페닐아미노)벤즈알데히드(4-(diphenylamino)benzaldehyde) 2(3.25g, 12mmol)를 불활성 분위기 하에서 에탄올 (50 mL)에 혼합하여 혼합 반응물을 제조하였다. 상기 혼합 반응물에 5 방울의 메탄 술폰산을 첨가하고 6 시간 동안 반응하였다. 이후, 반응을 실온에서 진행하여 침전물을 형성하고, 이를 EtOAc로 세척하였다.

[0148] 상기 미정제 화합물 3은 5% $NaHCO_3$ 수용액을 이용하여 pH 8로 염기성화하고, 디클로로메탄으로 분리하고, 황산나트륨을 이용하여 건조 및 농축하여 Dye2를 무색 고체로서 수득 하였다(4g, 85% 수율).

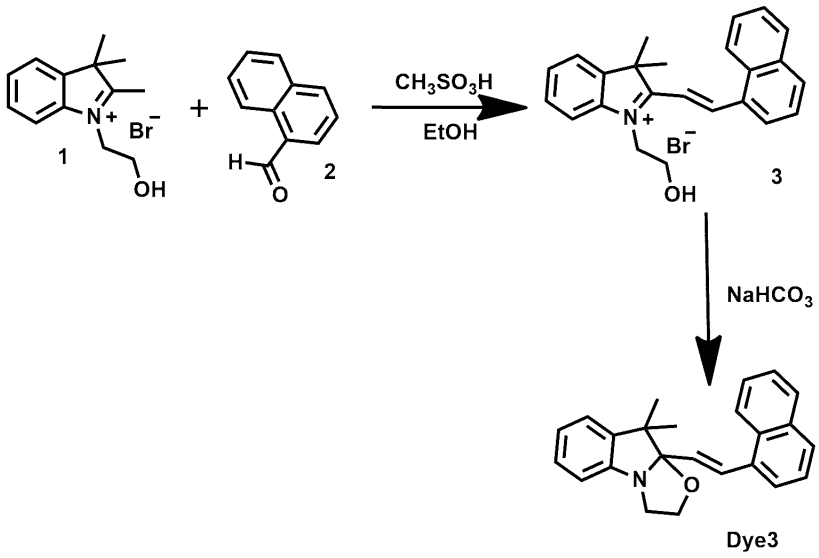
[0149] Mp: 146.0 - 147.0 ℃,

[0150] ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 7.20 (d, J = 8.6, 2H), 7.06-7.11 (m, 1H), 6.95-7.02 (m, 5H), 6.85-6.94 (m, 7H), 6.70-6.75 (m, 2H), 6.06 (d, J = 15.9, 1H), 3.68-3.73 (m, 1H), 3.53-3.62 (m, 2H), 3.36-3.41 (m, 1H), 1.36 (s, 3H), 1.09 (s, 3H).

[0151] ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d6): δ 152.3, 149.5, 146.5, 138.7, 130.6, 130.2, 129.5, 128.5, 128.2, 127.5, 124.8, 124.0, 123.4, 122.0, 118.0, 99.1, 75.9, 65.9, 61.8, 49.0, 28.4, 20.8, 20.3.

[0152] IR (KBr tablet) νmax/cm^{-1}: 2921, 1583, 1485, 1269, 1169, 1108, 747, 693.

[0153] ESI-MS m/z 459 ($M+H^+$).



[0154]

[0155] 화합물 1(2.84g, 10mmol) 및 2-나프트알데히드(2-naphthaldehyde) 2(1.9g, 12mmol)를 불활성 분위기 하에서 에탄올(50mL)에 혼합하여 혼합 반응물을 제조하였다. 상기 혼합 반응물에 5 방울의 메탄 술폰산을 첨가하고 6시간 동안 반응하였다.

[0156] 이후, 상기 반응은 실온에서 진행하여, 침전물을 형성하고, 이를 EtOAc로 세척하여 미정제 화합물 3을 제조하였다.

[0157] 상기 미정제 화합물 3은 5 % $NaHCO_3$ 수용액을 이용하여 pH 8로 염기성화한 후, 디클로로메탄으로 분리하고 황산나트륨을 이용하여 건조 및 농축하여 Dye3를 무색 고체로서 수득 하였다 (3.41 g, 84 % 수율).

[0158] Mp: 141.0 - 142.0 ℃,

[0159] ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 7.82 (m, 3H), 7.06-7.60 (m, 4H), 6.96-7.12 (m, 4H), 6.70-6.84 (m, 1H), 6.47 (d, J = 15.9, 1H), 3.68-3.73 (m, 1H), 3.53-3.62 (m, 2H), 3.36-3.41 (m, 1H), 1.37 (s, 3H), 1.09 (s, 3H).

[0160] ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d6): δ 149.5, 138.7, 132.9, 132.5, 132.0, 131.3, 127.6, 125.0, 121.3, 120.6, 111.0, 108.9, 62.5, 49.1, 46.9, 27.4, 19.3.

[0161] IR (KBr tablet) νmax/cm^{-1}: 2955, 1593, 1473, 1287, 1107, 1003, 964, 808, 767, 740, 695.

[0162] ESI-MS m/z calcd for 341.1 $[M+H]^+$.

[0163] **수 변색 직물의 제조**

[0164] 10중량% 수용성 PEG 용액(1 g PEG{M.W. 20,000}/10 mL 증류수)을 딥 코팅하여 층으로 제조하고, 70° C에서 1시간 동안 건조한 후, 상온에서 냉각하여 PET 섬유층을 제조하였다. 이후, OHC 염료(2mmol/L)를 포함한 증류수 및 에탄올(3:2)이 용해된 6Wt% PEG-PVA(1:1) 용액을 상기 PET 섬유층의 일면에 딥 코팅하고, 완전히 건조하였다. 마지막으로, 10중량% 수용성 PEG 용액으로 코팅하여 상단층을 형성하였다.

[0165] **실험 조건**

[0166] 사용된 모든 시약과 용제는 분광 등급이 있고, 상업적 공급원에서 구입했으며, 달리 언급되지 않는 한 제조한 것을 사용하였다.

[0167] 양성자(Proton) 및 탄소 NMR는 각각 600MHz와 150MHz, 앨리스 4.0 소프트웨어(아키시마 회사, 일본)의 AVANCE III 600 스펙트럼을 이용하였으며, $CDCl_3$는 용제로 사용하였다.

[0168] δ 값(화학적 변화)은 내부 표준(Me_4Si) 및 백만분의 일부(ppm)로 보고하였다. ESI 질량 스펙트럼은 4000 Q TRAP 질량 스펙트럼계를 사용하였다. SEM 분석은 LYRA3 XMU 계측기를 사용하였다. UV-Visible 흡수 스펙트럼은 애질런트 8453 계측기를 사용하였다. 솔리드-스테이트 UV-Vis 실험은 시마즈 솔리드 스펙-3700 기기를 사용하였다. XPS는 멀티랩 2000 분광계를 사용하였다. FT-IR 실험은 ALPHA-P 분광계를 사용하였다.

[0169] **실험 평가**

[0170] 용액 상태에서의 수 변색 특성 확인

[0171] 1,4-다이옥산에서의 OHC 염료의 수 변색 특성을 평가하였다.

[0172] 빠른 색 변화를 확인하기 위해 1,4-다이옥산(1×10^{-5} M) 용액에 OHC 염료를 첨가하고, 동일한 양의 물(v/v)을 첨가한 후 무색에서 자홍색으로 변색하는 것을 관찰하였다.

[0173] 도 1a과 같이, 옥사졸리딘 화합물은 링이 닫히고, 링이 열리는(물을 추가한 후) 형태 때문에 가역적 수 변색 거동을 나타낸다. 여기서 물 분자는 양성자 소스(proton source)로 작용하였다.

[0174] 물과의 반응에 의한 수 변색 특성의 색상 변화 완료 시의 정확한 물 비율을 확인하기 위해 1,4-다이옥산(dioxane, 1×10^{-5} M) 용액에 물을 천천히 첨가하여 염료 적정량을 확인하였다.

[0175] 도 1b에 따르면, 물 비율을 높이면 UV 부위의 피크(332nm)가 서서히 감소하고, 동시에 가시 부위(visible region)의 피크(545nm)가 증가하였으며, 380nm에서 등흡광점(isosbestic point)가 관측되었다.

[0176] 동일한 양의 물(v/v)을 추가한 후, 545nm 피크가 완전히 증가했으며, 추가로 물을 추가하더라도 가시적 부위의 강도가 증가하지 않았다.

[0177] PET 직물에서의 수 변색 특성 평가

[0178] 도 2와 같이 딥 코팅 방식을 이용하여, PET 직물층을 형성하고, 이후 PEG/Dye/PVA 용액을 이용하여 코팅층을 형성한 후, 마지막으로 가장 상층에 PET 직물층을 형성하였다.

[0179] 제조된 PET 직물은 수 변색 특성에 대해 평가하였다. 상기 제조된 염료는 물에 녹지 않지만, PEG층은 분자 수준에서 물과 매우 빠르게 반응할 수 있다. 이러한 특성으로 인해, 상기 PET 직물에 물을 뿌리면, 분홍색이 되고, 건조 후에는 분홍색에서 무색으로 변하였다.

[0180] 또한, 상기 PET 직물에 대해 XPS, SEM 및 고상 UV-Visible 분광법에 의한 분석을 진행하였다.

[0181] 먼저, PET 직물의 표면을 확인하기 위해 PET 직물과 염료/PEG/PVA가 적층된 PET 직물에 대한 XPS 실험을 진행하였다.

[0182] 도 3과 같이 PET 직물의 경우 C 및 O가 확인되었고, PET/염료/PEG/PVA 직물의 경우 C, O 및 N 피크를 확인하여, 본 발명의 염료 조성물이 존재함을 확인하였다.

[0183] SEM 분석에서는 도 4와 같이 PET 및 PET/염료/PEG/PVA간의 명확한 표면 변화가 관찰되고, PET에 염료/PEG/PVA를 증착하면, 활발한 표면 집적 현상이 발생함을 확인하였고, 더 나아가 PET/염료/PEG/PVA 직물에 물을 뿌리면 추가적인 변화가 확인되었다. 또한, 건조 과정에서 SEM 이미지가 가역적으로 변화하였다.

[0184] 도 5는 확산 반사 스펙트럼(diffuse reflectance spectra) 결과로, PET 직물의 확산 반사 스펙트럼은 물과 반응하게 되면, 560 nm에서 새로운 흡수 밴드가 형성되어, 물 노출 전후의 흡수가 뚜렷하게 변화하였다.

[0185] PET 직물의 수 변색 현상은 도 6과 같다.

[0186] PET 직물의 워터젯 프린팅은 도 7과 같은 방식으로 진행될 수 있다. 캐논(MG2590) 프린터 카트리지(CL-946)는 상업용 소스에서 입수하여 카트리지를 완전히 제거하고 카트리지를 에탄올로 세척하였다. 이후, 카트리지에 증류수를 가득 채웠다.

[0187] 상기 PET 직물은 스카치 테이프로 A4 크기의 용지에 부착하고, 워터젯 인쇄를 진행하여, 5.0 사이즈의 자홍색, 고해상도 및 고대비가 나타남을 확인하였다.

[0188] PET 직물에서의 물 잉크 만년필의 수 변색 특성 평가

[0189] 잉크를 제거하고 물로 씻은 만년필 카트리지(153 NEO Fountain Pen)는 물로 세척한 후, 도 9와 같이 제조된 PET

천에 사용하였다.

[0190] 펜으로 글을 쓰면서 PET 직물에 선명한 단어를 나타내고, 이후 건조기로 건조하면, 단어가 사라지는 것을 확인하였다.

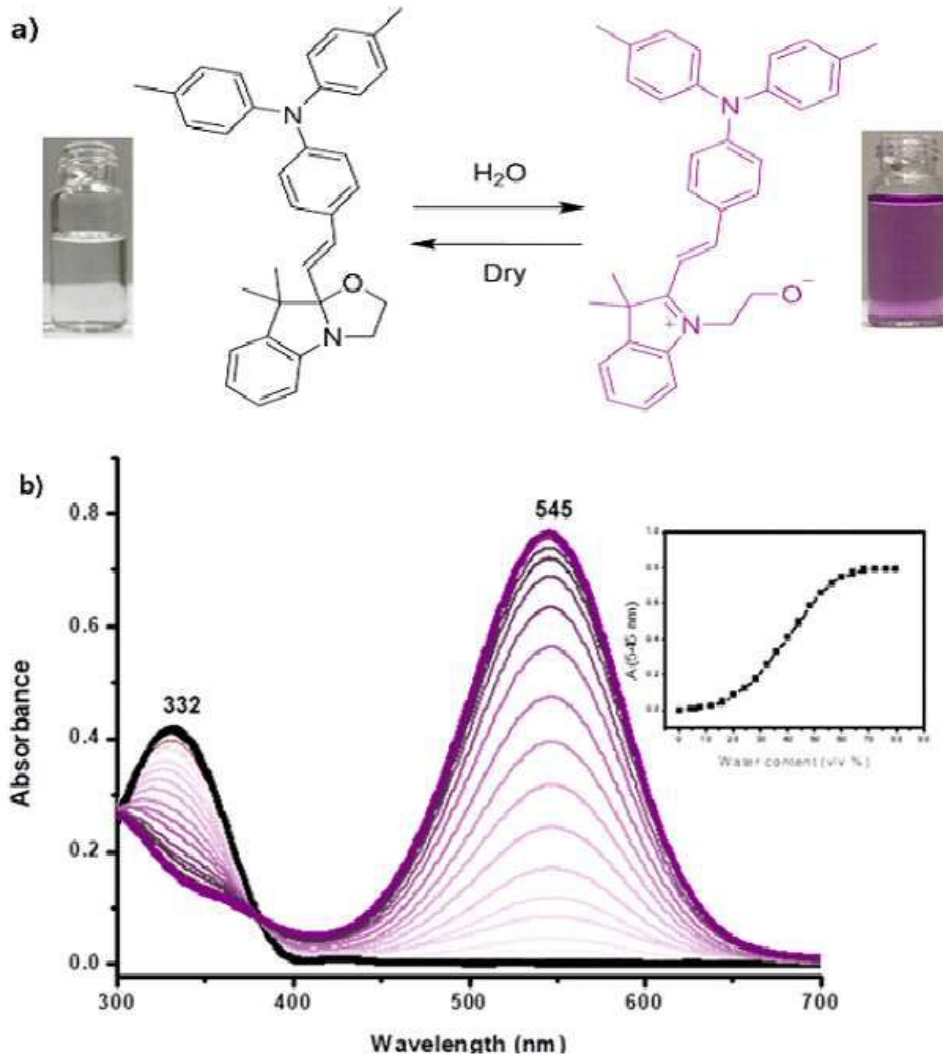
[0191] 즉, PET 직물에 글을 쓴 후 70℃로 가열하면 자홍색 단어를 지울 수 있다. 또한, 음영 없이 100번까지 쓰고 지운 뒤에도 24시간 동안 직물 위에 글씨가 남아 있었다.

[0192] 상기와 같은 특성을 적용하면, 유용한 직물 배너 및 간판으로의 활용 가능성이 높다고 할 것이다. 상기 본 발명의 염료 조성물은 유해하지 않은 옥사졸리딘 유도체, PEG 및 PVA를 사용하며, 상기 염료 조성물은 물에 녹지 않는다. 또한 반복 사용에 의해서도 그 특성을 유지함을 실험을 통해 확인하였다.

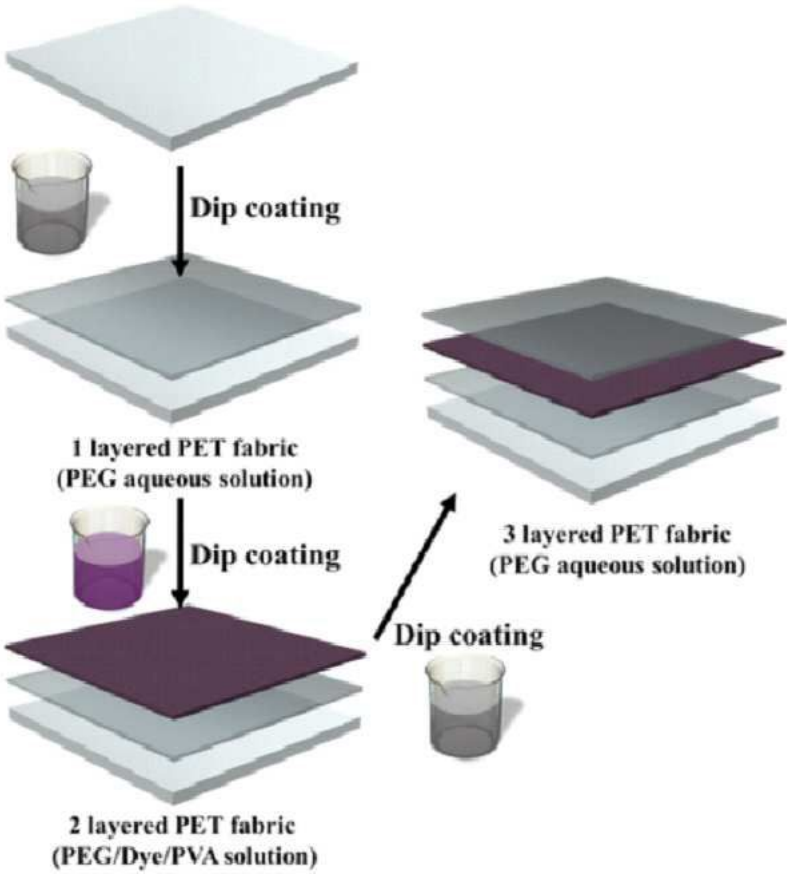
[0193] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

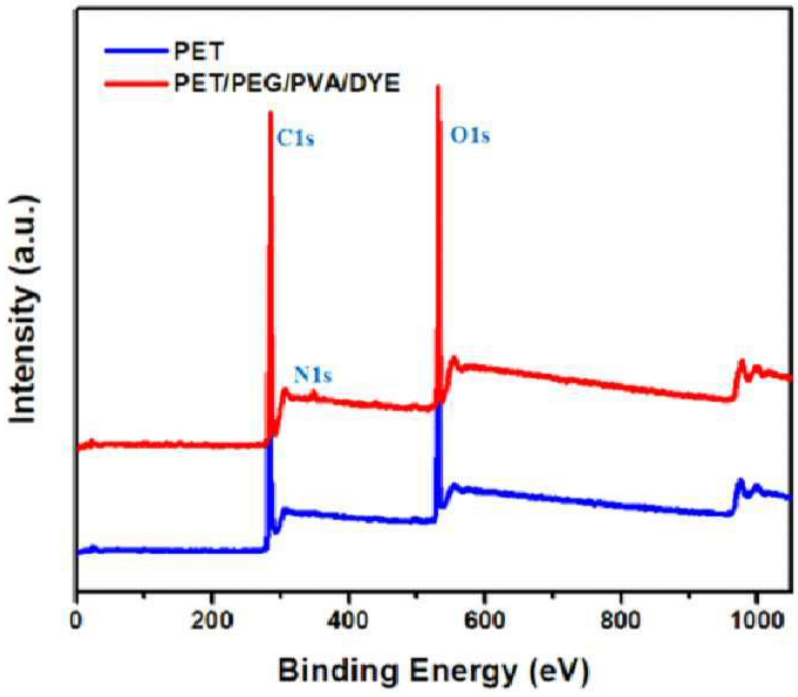
도면1



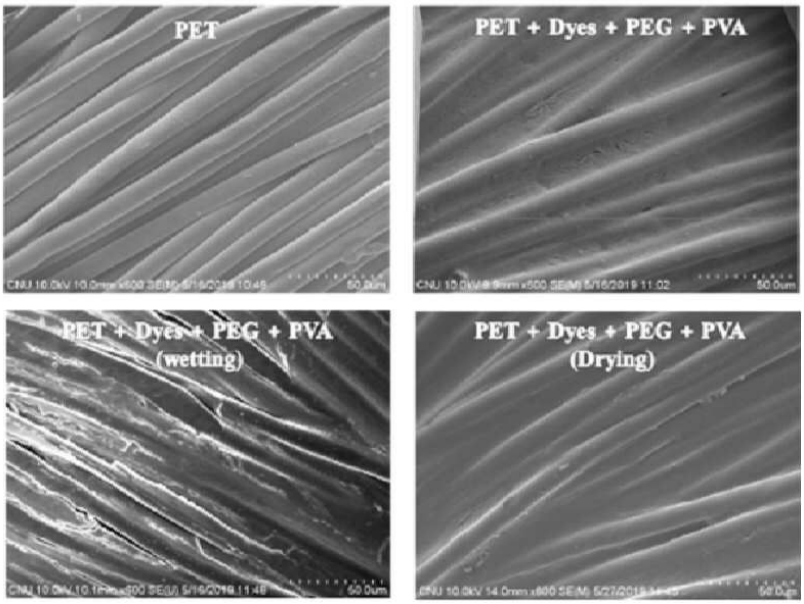
도면2


Dip coating
1 layered PET fabric
(PEG aqueous solution)
Dip coating
3 layered PET fabric
(PEG aqueous solution)
Dip coating
2 layered PET fabric
(PEG/Dye/PVA solution)

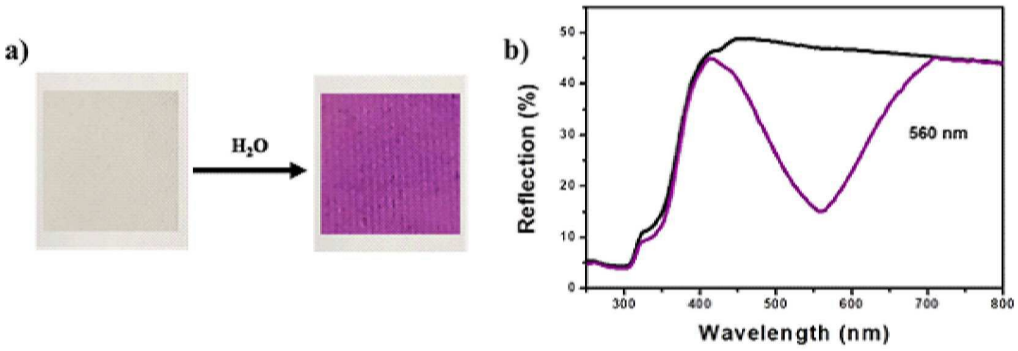
도면3


PET
PET/PEG/PVA/DYE
C1s
O1s
N1s
Intensity (a.u.)
0
200
400
600
800
1000
Binding Energy (eV)

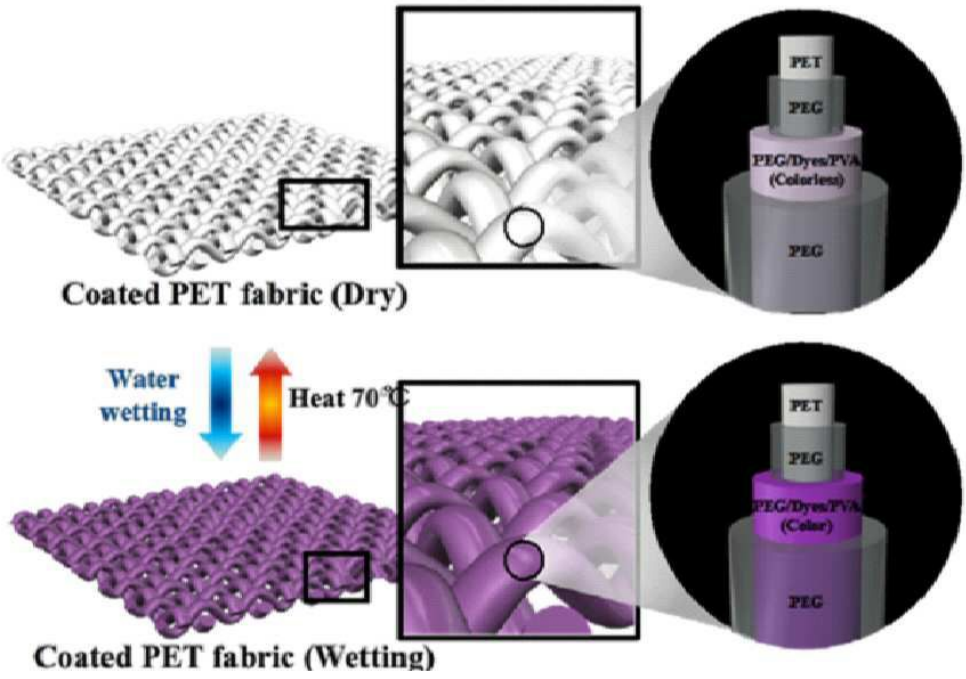
도면4


PET
PET + Dyes + PEG + PVA
PET + Dyes + PEG + PVA
(wetting)
PET + Dyes + PEG + PVA
(Drying)

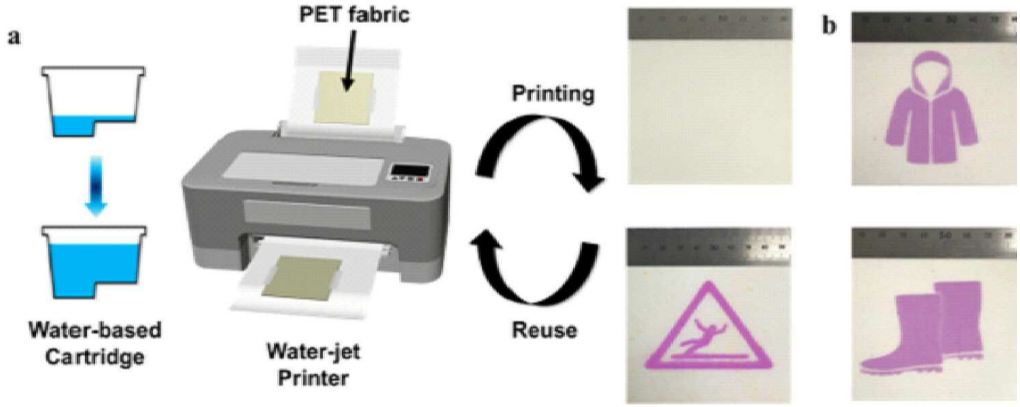
도면5


a)
H_2O
b)
Reflection (%)
560 nm
Wavelength (nm)
0
10
20
30
40
50
300
400
500
600
700
800

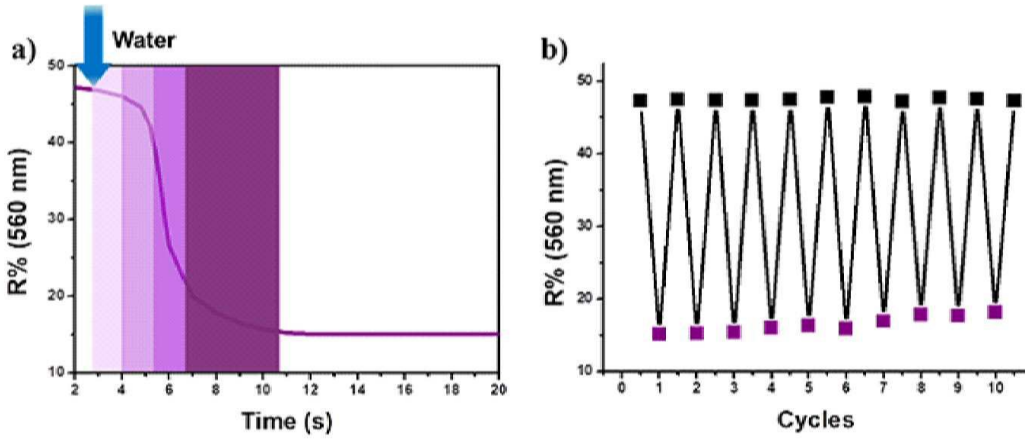
도면6


PET
PEG
PEG/Dyes/PVA
(Colorless)
PEG
Coated PET fabric (Dry)
Water
wetting
Heat 70℃
PET
PEG
PEG/Dyes/PVA
(Color)
PEG
Coated PET fabric (Wetting)

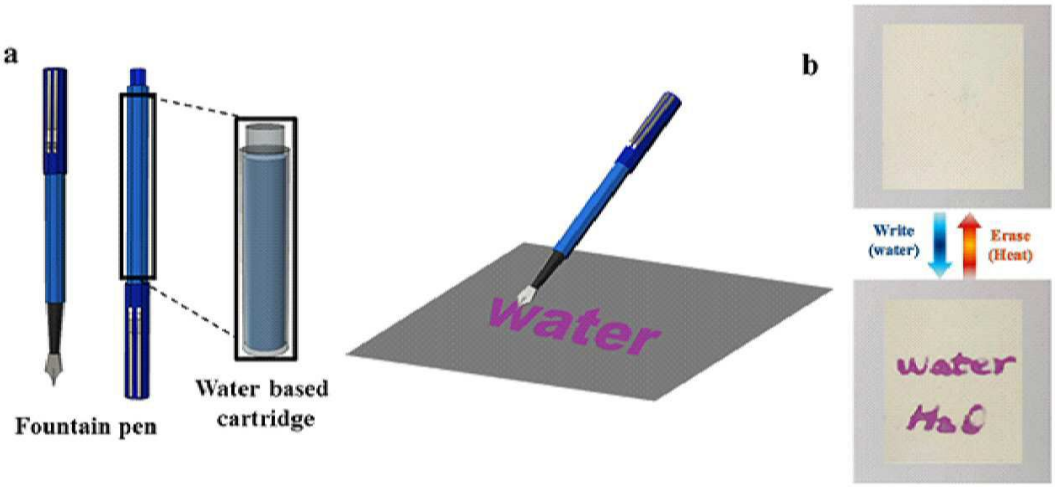
도면7


a
PET fabric
Printing
b
Water-based
Cartridge
Water-jet
Printer
Reuse

도면8


a)
Water
R% (560 nm)
Time (s)
b)
R% (560 nm)
Cycles

도면9


a
Fountain pen
Water based
cartridge
water
b
Write
(water)
Erase
(Heat)
water