



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0153010
(43) 공개일자 2024년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 401/04 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)
C09B 44/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 401/04 (2013.01)
B01J 20/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0049122
(22) 출원일자 2023년04월14일
심사청구일자 2023년04월14일

(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 9 항

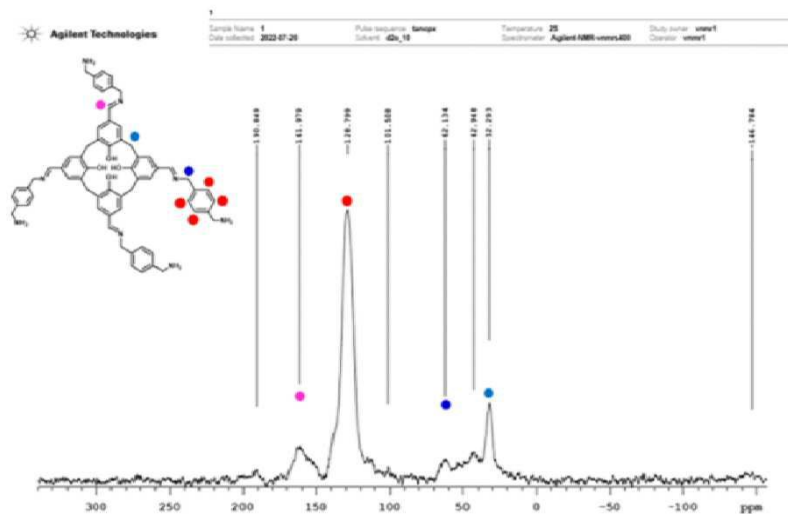
(54) 발명의 명칭 신규 아조 화합물, 상기 아조 화합물을 포함하는 양이온성 염료 조성물 및 상기 염료 조성물의 흡착제

(57) 요약

본 발명은 신규 아조 화합물, 상기 아조 화합물을 포함하는 양이온성 염료 조성물 및 상기 염료 조성물의 흡착제에 관한 것으로, 아크릴 섬유의 염색 시, 우수한 색상 강도 및 아크릴 섬유와의 염료 고정 효율이 우수하다.

또한, 상기 신규 양이온성 아조 염료 조성물을 흡착하여 제거 효율이 우수하며, 반복 사용이 가능한 신규 흡착제에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09B 44/126 (2013.01)

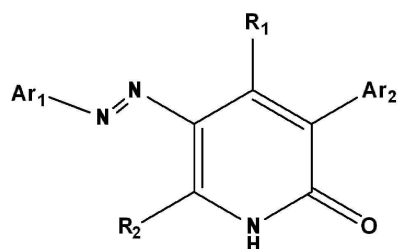
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30개의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

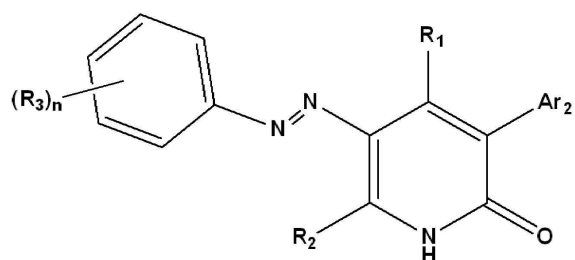
R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 2]



여기서,

Ar₂, R₁ 및 R₂는 제1항에서 정의한 바와 같고,

n은 0 내지 5의 정수이며,

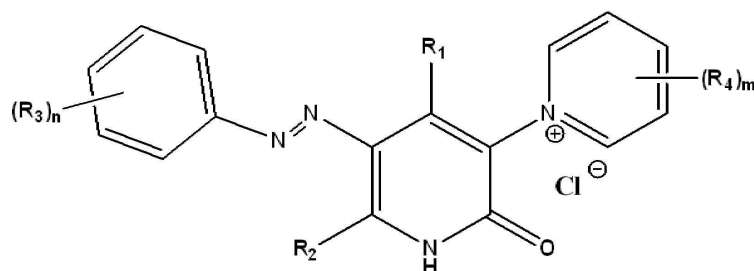
R₃은 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물:

[화학식 3]



여기서,

n 및 R₁ 내지 R₃은 제2항에서 정의한 바와 같고,

m은 0 내지 5의 정수이며,

R₄는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 R₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기인 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

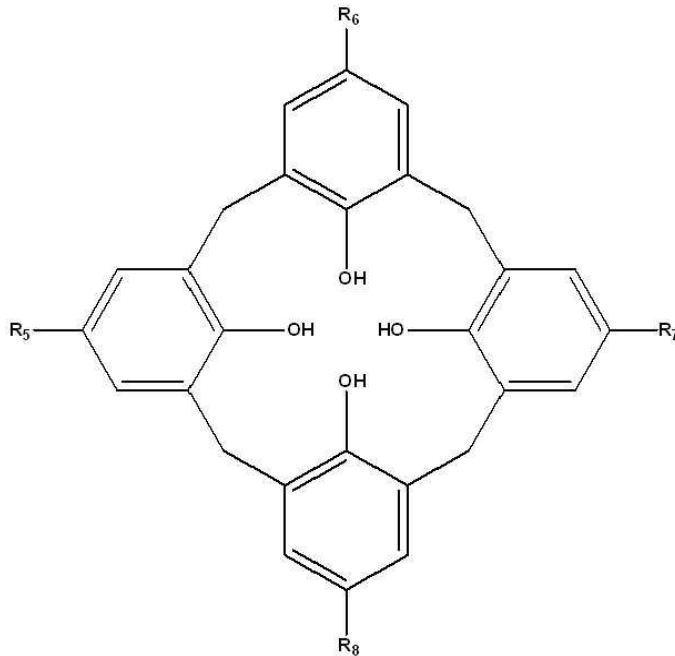
양이온성 염료 조성물.

청구항 6

제6항에 따른 상기 양이온성 염료 조성물을 흡착하여 제거할 수 있는,

하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 흡착제:

[화학식 4]



여기서,

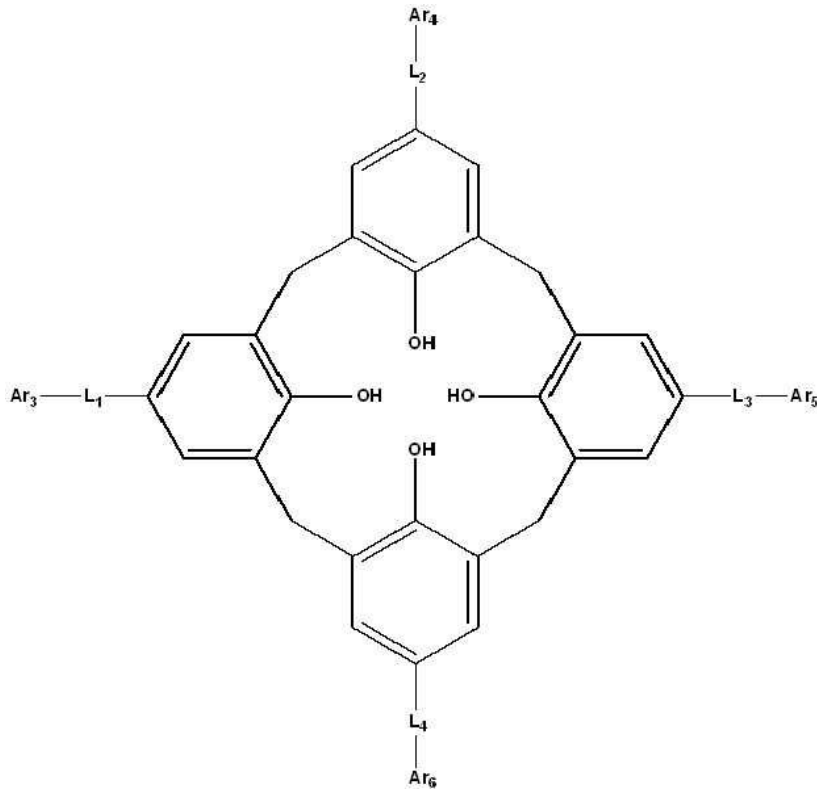
R₅ 내지 R₈은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 흡착제:

[화학식 5]



여기서,

L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 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, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

Ar_3 내지 Ar_6 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30개의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기인 홑착제.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 Ar_3 내지 Ar_6 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기인 홑착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 아조 화합물, 상기 아조 화합물을 포함하는 양이온성 염료 조성물 및 상기 염료 조성물의 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 양이온성 염료는 크로마토그래피에서 완전하고 색이 높다. 상기 양이온성 염료는 강한 색을 가진 일종의 수용성 염료이며 물에 착색된 유기 양이온과 간단한 음이온으로 이온화 될 수 있다. 염료의 분자 구조에서 양이온성 모이어티는 염기성 그룹을 갖기 때문에, 염료 인덱스에서 양이온성 염료 및 염기성 염료가 함께 그룹화된다. 중국에서는 양이온 염료라고 부르는 것이 일반적이며, 원래의 오래된 품종 중 일부는 여전히 기본 염료라고 한다.

[0003] 상기 양이온성 염료가 염색될 때, 이 경우 염료 및 섬유는 모두 이온화된 상태이며, 이는 전하 인력에 의해 섬유의 음이온과 조합될 수 있다. 상기 양이온성 염료는 폴리 아크릴로 니트릴 섬유 "아크릴 섬유"에 대해 높은 내광성 및 비누화 견뢰도를 갖는다.

[0004] 일반적으로 양이온성 염료 중, 아조 염료는 섬유 염색, 인쇄, 염료감응형 태양전지(DSSC), 식품 및 제약 산업 등 다양한 분야에 적용되어 산업용 착색제로서 중요한 염료로 이용되고 있다. 특히, N-치환 피리돈 기반 분산 염료는 우수한 색상 강도, 밝은 색조, 우수한 견뢰도 및 소멸 계수를 나타낸다.

[0005] 다만, 상기 염료를 이용하여 염색 공정을 진행할 때, 염색 매체로 물을 사용한다. 다만, 염색 후 오염된 물, 특히 유기 염료를 환경으로 배출하여 환경과 수생 생물에 심각한 문제를 일으킬 수 있다.

[0006] 이에 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 다양한 염료 제거 방법이 개발되었다.

[0007] 다만, 다양한 흡착제가 이용되고 있으나, 가연성, 재활용 불가 등의 문제가 있으며, 흡착제 합성의 어려움, 높은 제조 단가 및 불안정성 등이 문제되고 있다.

[0008] 이러한 문제를 해소할 수 있는 염료를 흡착하여 제거할 수 있는 저비용, 제조 용이성, 염료의 효율적 제거 및 재활용이 용이한 흡착제에 대한 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-1333719 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 신규 아조 화합물, 상기 아조 화합물을 포함하는 양이온성 염료 조성물 및 상기 염료 조성물의 흡착제를 제공하는 것이다.

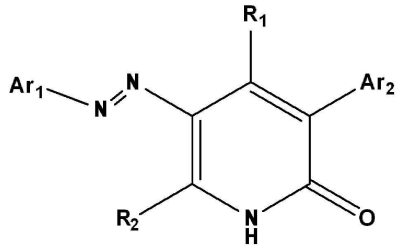
[0011] 본 발명의 다른 목적은 아크릴 섬유의 염색 시, 우수한 색상 강도 및 아크릴 섬유와의 염료 고정 효율이 우수한 신규 양이온성 아조 염료 조성물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 신규 양이온성 아조 염료 조성물을 흡착하여 제거 효율이 우수하며, 반복 사용이 가능한 신규 흡착제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0014] [화학식 1]



[0015]

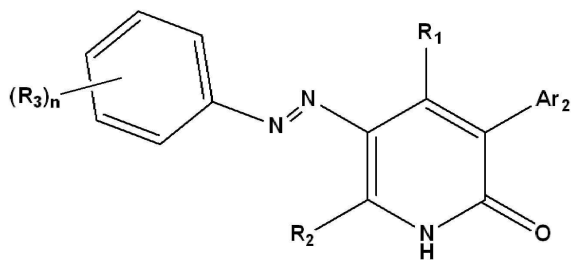
[0016] 여기서,

[0017] Ar₁ 및 Ar₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30개의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0018] R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0019] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] 여기서,

[0023] Ar₂, R₁ 및 R₂는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

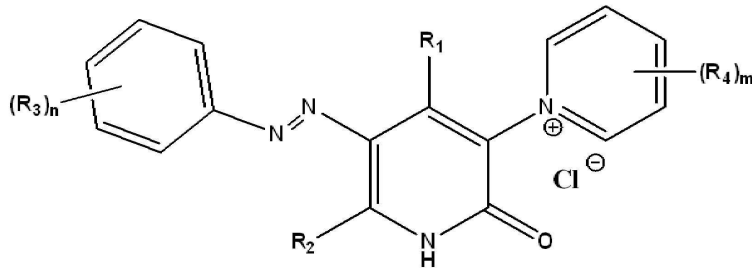
[0024] n은 0 내지 5의 정수이며,

[0025] R₃은 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 이루어

진 군으로부터 선택된다.

[0026] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] 여기서,

[0030] n 및 R₁ 내지 R₃은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0031] m은 0 내지 5의 정수이며,

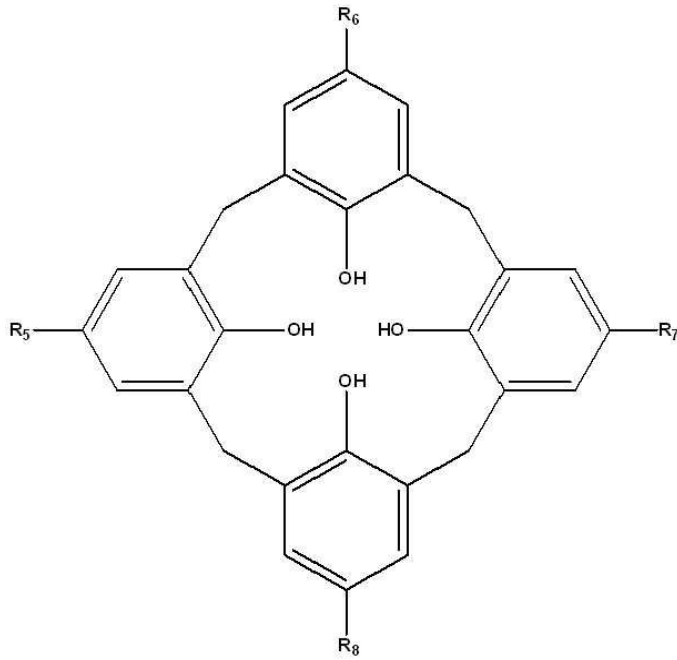
[0032] R₁는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 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 선택된다.

[0033] 상기 R₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있다.

[0034] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 양이온성 염료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 흡착제는 상기 양이온성 염료 조성물을 흡착하여 제거할 수 있는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0036] [화학식 4]



[0037]

[0038]

[0039]

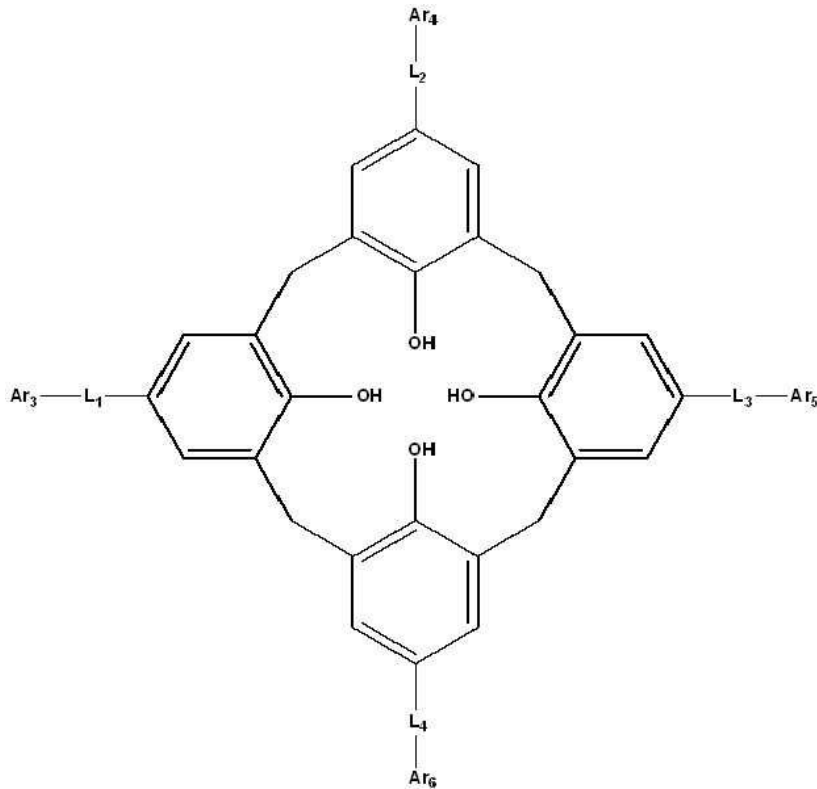
여기서,

R₅ 내지 R₈은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0040]

상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0041] [화학식 5]



[0042]

[0043] 여기서,

[0044] L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 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, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0045] Ar_1 내지 Ar_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30개의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0046] 상기 L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기일 수 있다.

[0047] 상기 Ar_1 내지 Ar_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기일 수 있다.

[0048] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0049] 본 발명에서 “할로젠기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0050] 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.

[0051] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측

쇄의 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.

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0055] 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.

[0056] 본 발명에서 “헤테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0057] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0058] 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.

[0059] 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

[0060] 본 발명은 아크릴 섬유의 염색 시, 우수한 색상 강도 및 아크릴 섬유와의 염료 고정 효율이 우수한 신규 양이온성 아조 염료 조성물에 관한 것이다.

[0061] 또한, 상기 신규 양이온성 아조 염료 조성물을 흡착하여 제거 효율이 우수하며, 반복 사용 시에도 상기 염료 조성물에 대한 제거 효율이 저하되지 않는 신규 흡착제에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 상태에서의 CX4-XD의 ¹³C CPMAS NMR 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아조 화합물의 분자 오비탈, HOMO 및 LUMO 에너지에 대한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 아조 화합물을 에탄올에 용해시킨 후, UV-Visible 스펙트럼 결과 및 물에 용해시킨 후, pH에 의한 영향에 대한 UV-Visible 스펙트럼 측정 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물을 이용하여 염색한 아크릴 섬유에 대한 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 양이온성 염료 조성물의 시간 별 제거 효과에 관한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 흡착 전후에 CX4-XD 분자에 대한 FT-IR 스펙트럼에 관한 것이다.

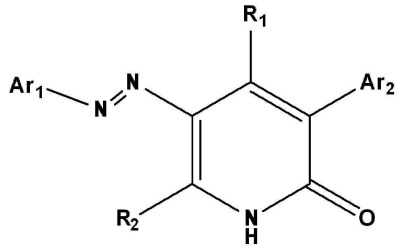
도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제를 이용한 컬럼 흡착 실험 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 흡착제의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0063] 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.
- [0064] 섬유 시장에서 아크릴 섬유는 가장 중요한 합성 섬유이며 세계 섬유 분야에서 세 번째로 큰 시장 점유율을 차지하고 있다. 아크릴 섬유는 약 85%의 아크릴로니트릴 단량체 단위와 기타 약산 공단량체 단위를 포함한다. 상기 아크릴 섬유는 양모와 유사하며 폭신한 상태로 존재하며 촉감도 부드럽다. 또한, 큰 스트레칭 동안 높은 강도, 우수한 탄성 및 복원력을 가지고 있다. 또한 내화학적, 내열성, 내산성 및 치수 안정성 특성도 우수하다. 따라서 상기 아크릴 섬유는 투표 장비, 카펫, 페인트 롤러 커버, 스캐터 러그와 같은 보호 천에 가장 일반적으로 사용되며 운동 장비, 운동 바지 및 트랙 수트에도 사용될 수 있다.
- [0065] 아크릴 섬유는 산 공단량체 단위의 존재로 인해 음전하를 띠고 있다. 따라서 염기성 염료 또는 양이온성 염료 및 분산 염료가 상기 아크릴 섬유의 염색에 적합하다. 분산 염료는 친화력이 낮고 열은 색에서 중간 색조를 생성한다. 기본 염료는 깊은 색조와 우수한 견뢰도를 생성할 수 있다. 또한 염기성 염료는 물에 잘 용해되며 저농도에서도 잘 보인다. 따라서 대부분의 염색 회사는 아크릴 섬유 염색을 위한 염색 매체로 물을 사용한다. 다만, 염색 후 오염된 물, 특히 유기 염료를 환경으로 배출하여 환경과 수생 생물에 심각한 문제를 일으킨다. 따라서, 염료를 효율적으로 제거하기 위한, 수질 정화는 오염 문제를 해결하기 위한 방안으로 관심을 받고 있다. 광촉매, 산화 분해, 막 여과 및 흡착 방법과 같은 여러 가지 염료 제거 방법이 개발되었다. 그 중 흡착 방법이 널리 사용되고 있으며 전통적인 염료 흡착제인 활성탄, 금속-유기 프레임워크(metal-organic frameworks, MOF), 공유 유기 프레임워크(covalent organic frame works, COF)와 같은 여러 흡착제가 개발되었다. 상기 활성탄은 가연성, 마찰, 재활용성 등의 단점이 있으며, 일부 MOF, COF는 합성의 어려움, 높은 비용, 불안정성, 낮은 흡착력 등이 단점이다. 따라서 새로운 COF 흡착제의 설계는 저비용, 제조 용이성, 염료의 효율적 제거 및 재활용이 용이해야 한다.
- [0066] 칼릭스[4]아렌 거대고리(Calix[4]arene macrocycles)는 C4 대칭성을 가지며, 하부 테두리 페놀-OH기 사이의 H-결합 상호작용으로 인해 컵 모양을 가지고 있다. 따라서 칼릭스[4]아렌은 다양한 종류의 게스트 분자와 결합하여 우수한 흡착 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 칼릭스[4]아렌은 형태가 유연한 측쇄를 도입하여 쉽게 기능화할 수 있으며, 폐수에서 상용 양이온성 염료를 선택적으로 흡착할 수 있는 다양한 종류의 프레임워크로 이용 가능성이 있다. 이러한 점을 바탕으로 본 발명은 합성된 양이온성 아조 염료의 제거를 위한 새로운 칼릭스[4]아렌 기반의 컨포털 유연 공유골격체에 관한 것이다.
- [0067] 아조 염료는 섬유 염색, 인쇄, 염료감응형 태양전지(DSSC), 식품 및 제약 산업 등 다양한 분야에 적용되어 산업용 착색제로서 중요한 염료로 이용되고 있다. 특히, N- 치환 피리돈 기반 분산 염료는 우수한 색상 강도, 밝은 색조, 우수한 견뢰도 및 소멸 계수를 나타낸다. 반면에 피리딘 고리는 다양한 종류의 염색 직물에 밝기 및 견뢰도와 같은 섬유의 고유한 특성을 제공할 수 있다. 따라서 염료를 포함하는 N- 치환 피리돈 및 피리딘 스캐폴드의 설계 및 개발은 여전히 섬유 염색으로 활용될 수 있다. 본 발명은 피리돈 백본 결합 파트너로 피리디늄 스캐폴드를 갖는 양이온성 아조 염료 분자를 단일 분자 프레임에서 파라 치환 페닐 고리로 합성하였다. 또한, 상기 염료는 수성 매질에서 아크릴 섬유의 착색에 적용되었으며, 합성된 칼릭스[4]아렌 고분자를 이용한 양이온성 염료 흡착 효과도 확인하였다.
- [0068] 구체적으로 본 발명의 상기 신규 아조 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0069] [화학식 1]



[0070]

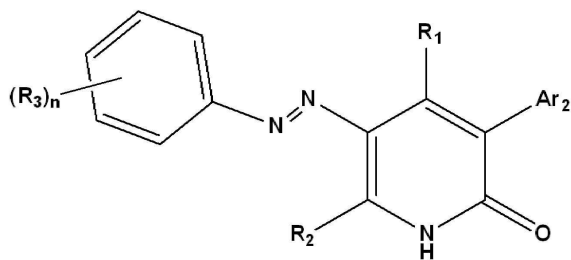
[0071] 여기서,

[0072] Ar₁ 및 Ar₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30개의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0073] R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0074] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0075] [화학식 2]



[0076]

[0077] 여기서,

[0078] Ar₂, R₁ 및 R₂는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

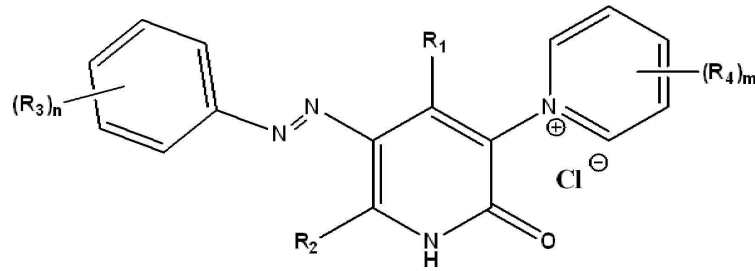
[0079] n은 0 내지 5의 정수이며,

[0080] R₃은 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 이루어

진 군으로부터 선택된다.

[0081] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0082] [화학식 3]



[0083]

[0084] 여기서,

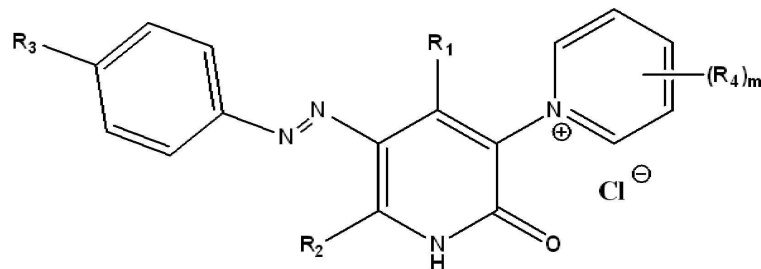
[0085] n 및 R₁ 내지 R₃은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0086] m은 0 내지 5의 정수이며,

[0087] R₁는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 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 선택된다.

[0088] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0089] [화학식 6]



[0090]

[0091] 여기서, m 및 R₁ 내지 R₄는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같다.

[0092] 상기 R₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있다.

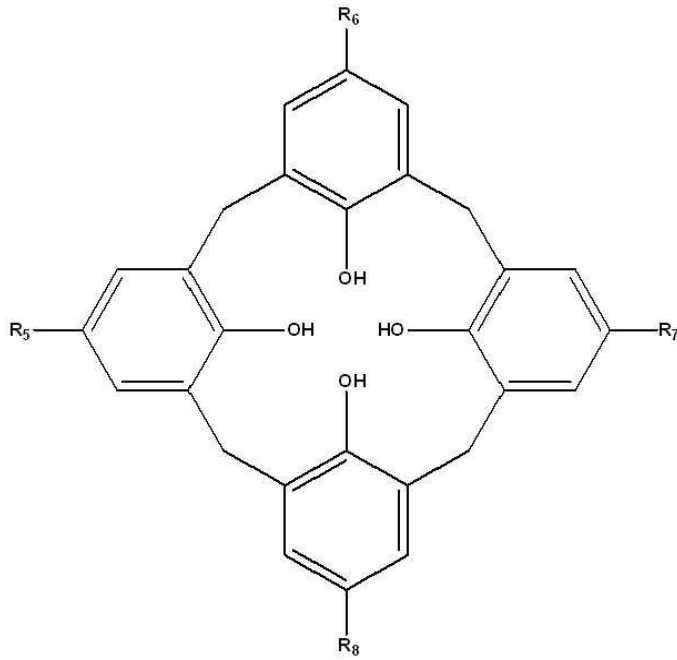
[0093] 상기 R₃는 구체적으로 -NO₂, -H 및 -OCH₃로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0094] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 양이온성 염료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0095] 상기 양이온성 염료 조성물은 pH가 2 내지 4이며, 온도는 80 내지 100℃에서 염색 시, 우수한 색상 강도를 나타낼 수 있다. 즉, 본 발명의 양이온성 염료 조성물은 산성 pH 조건 하에서 히드라존 형태로 존재함에 따라, 식물과 정전기적 인력 및 수소 결합에 의한 상호 작용할 수 있다.

[0096] 상기 흡착제는 구체적으로 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0097] [화학식 4]



[0098]

[0099]

[0100]

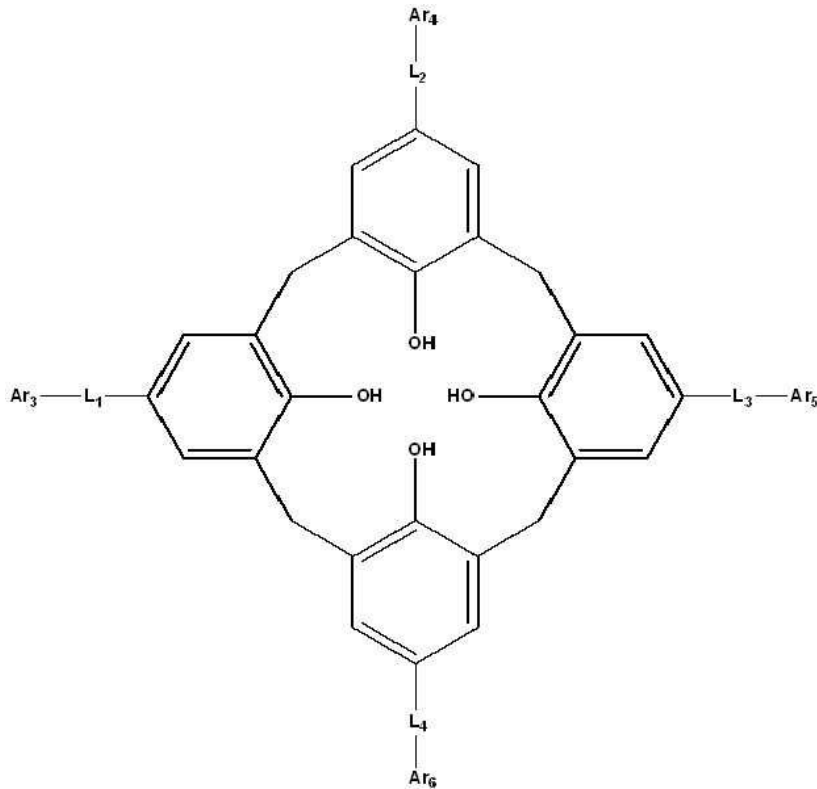
여기서,

R₅ 내지 R₈은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0101]

상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0102] [화학식 5]



[0103]

[0104] 여기서,

[0105] L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 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, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

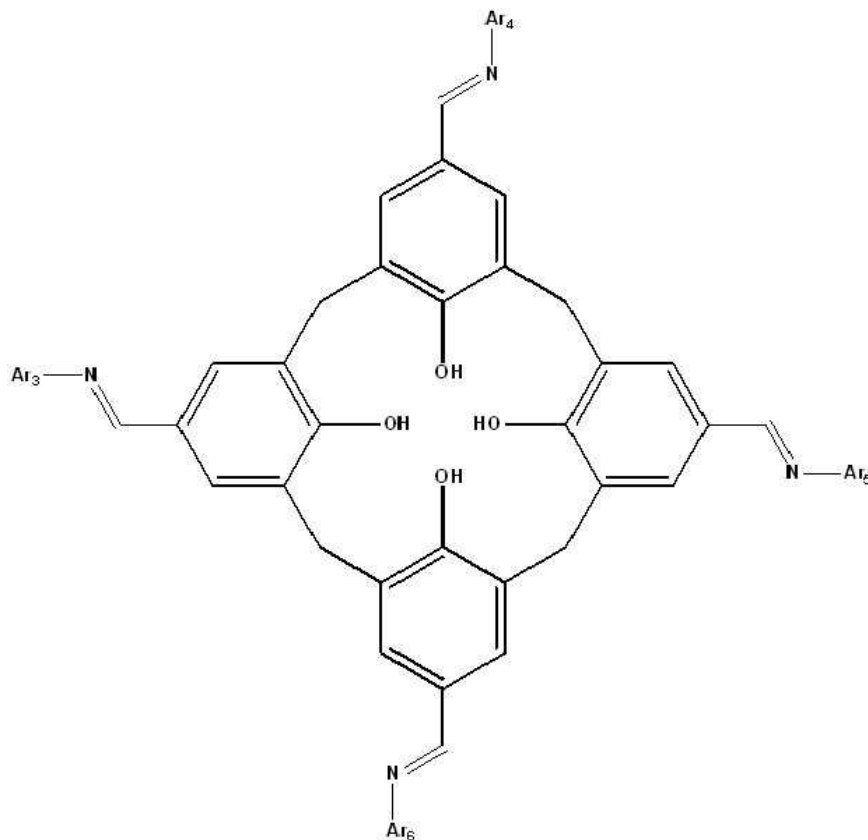
[0106] Ar_3 내지 Ar_6 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30개의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0107] 상기 L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기일 수 있다.

[0108] 상기 Ar_3 내지 Ar_6 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기일 수 있다.

[0109] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 하기 화학식 7로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0110] [화학식 7]



[0111]

[0112] 여기서, Ar₃ 내지 Ar₆는 상기 화학식 6에서 정의한 바와 같다.

[0113] 상기 흡착제는 본 발명의 양이온성 염료 조성물과 우수한 흡착 효과를 나타낼 수 있을 뿐 아니라, 염료 조성물이 흡착된 흡착제를 에탄올과 같은 용매에 넣으면, 염료 조성물이 분리될 수 있어, 상기 흡착제의 재사용이 가능하다. 또한, 후술하는 바와 같이, 반복하여 재사용하는 경우에도 흡착 성능이 저하되지 않는다.

[0114] 상기 흡착제는 본 발명의 양이온성 염료 조성물과 정전기적 인력 및 π - π 상호 작용에 의해 결합할 수 있어, 우수한 흡착 성능을 발휘할 수 있다.

[0115] 실험예

[0116] 화학 물질 및 재료

[0117] 4-메틸피리딘, 클로로아세트아마이드, 에틸아세토아세테이트 및 헥사메틸렌테트라민은 TCI케미칼에서 구입했습니다. 아닐린, 4-메톡시 아닐린, 4-니트로 아닐린 및 칼릭스[4]아렌-25, 26, 27, 28-테트롤은 시그마 알드리치에서 구입하였다. 아질산나트륨, 삼플루오로아세트산, 염산 및 수산화칼륨은 Alfa Aesar에서 구입하였다. HPLC용 용매인 N,N-디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올 및 아세톤은 삼천정밀화학에서 구입했고, 아크릴섬유는 한국섬유개발연구원에서 제공받았다.

[0118] 기기

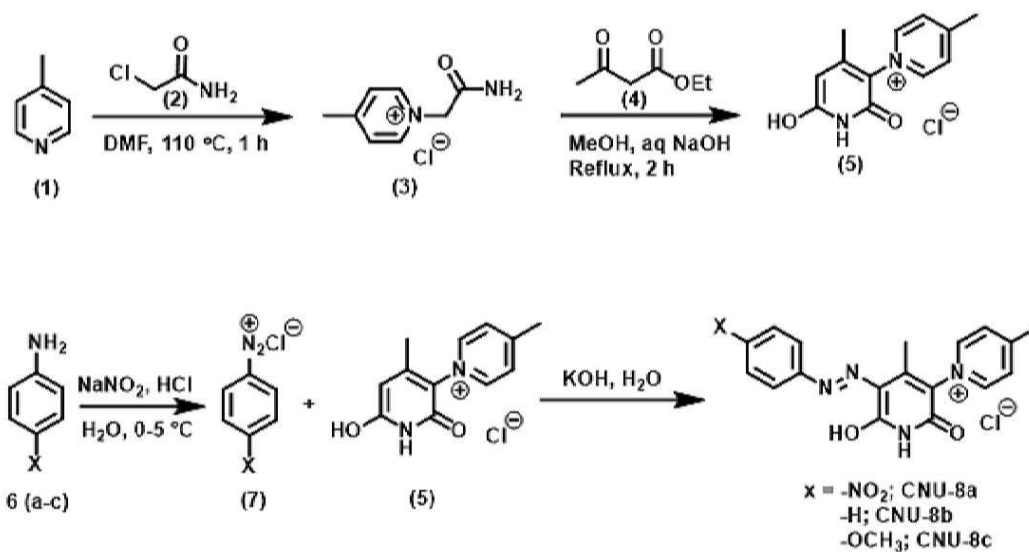
[0119] 전기열-IA9100/OA 용점 시스템에서 염료의 용점을 검출하였다. 푸리에 변환 적외선 (FT-IR) 스펙트럼은 4000-400 cm⁻¹ 범위의 ALPHA-P 분광기를 이용하여 기록하였다. 중수성 클로로포름(CDC1₃)과 디메틸설폭사이드(DMSO-d₆)를 사용하여 AVANCE III 분광기(각각 600MHz 및 150MHz)에서 ¹H 및 ¹³C NMR을 확인하였다. 고체 상태의 ¹³C CPMAS NMR 스펙트럼은 애질런트 NMR vnmrs 400MHZ 분광기를 이용하였다. HRMS는 브루커 마이크로토프-Q 분광기를 사용하여 측정하였다. 자외선 가시 스펙트럼의 경우 애질런트 8453 및 반사율 스펙트럼의 경우 시마즈 UV-26000 분광광도계를 사용하였다.

[0120] 양이온성 아조 염료 CNU-8(a-c) 및 칼릭스[4]아렌 기반 CX4-XD 거대 사슬의 합성

[0121] 세 가지 아조 염료의 제조에는 고전적인 디아조 커플링 반응을 이용하였다 (화학식 1). 먼저, 결합제 6'-하이드록시-4,4'-디메틸-2'-옥소-1',2'-디하이드로-[1,3'-비피리딘]-1-움(6'-hydroxy-4,4'-dimethyl-2'-oxo-1',2'-dihydro-[1,3'-bipyridin]-1-ium, 5)을 두 단계로 제조하였다. 첫 번째 단계에서 4-메틸 피리딘(1)을 N,N-디메틸 포름아미드에서 클로로아세트아미드(2)로 처리하여 4-메틸 피리디늄 아세트아미드 클로라이드(3)를 양호한 수율로 수득하였다. 화합물(3)과 에틸 아세토아세테이트(4) 사이에 Guareschi-Thrope 축합 반응을 수행하여 결합제(5)를 얻었다. 이후, 디아조화 반응을 위해 아닐린, 4-니트로 아닐린 및 4-메톡시 아닐린을 이용하였다. 아질산 나트륨과 염산이 있는 상태에서 냉각된 온도 하에서 디아조늄염을 얻었다. 또한, 상기 디아조늄염을 결합제(3)로 처리하여 타이틀 아조 염료를 합성하였다.

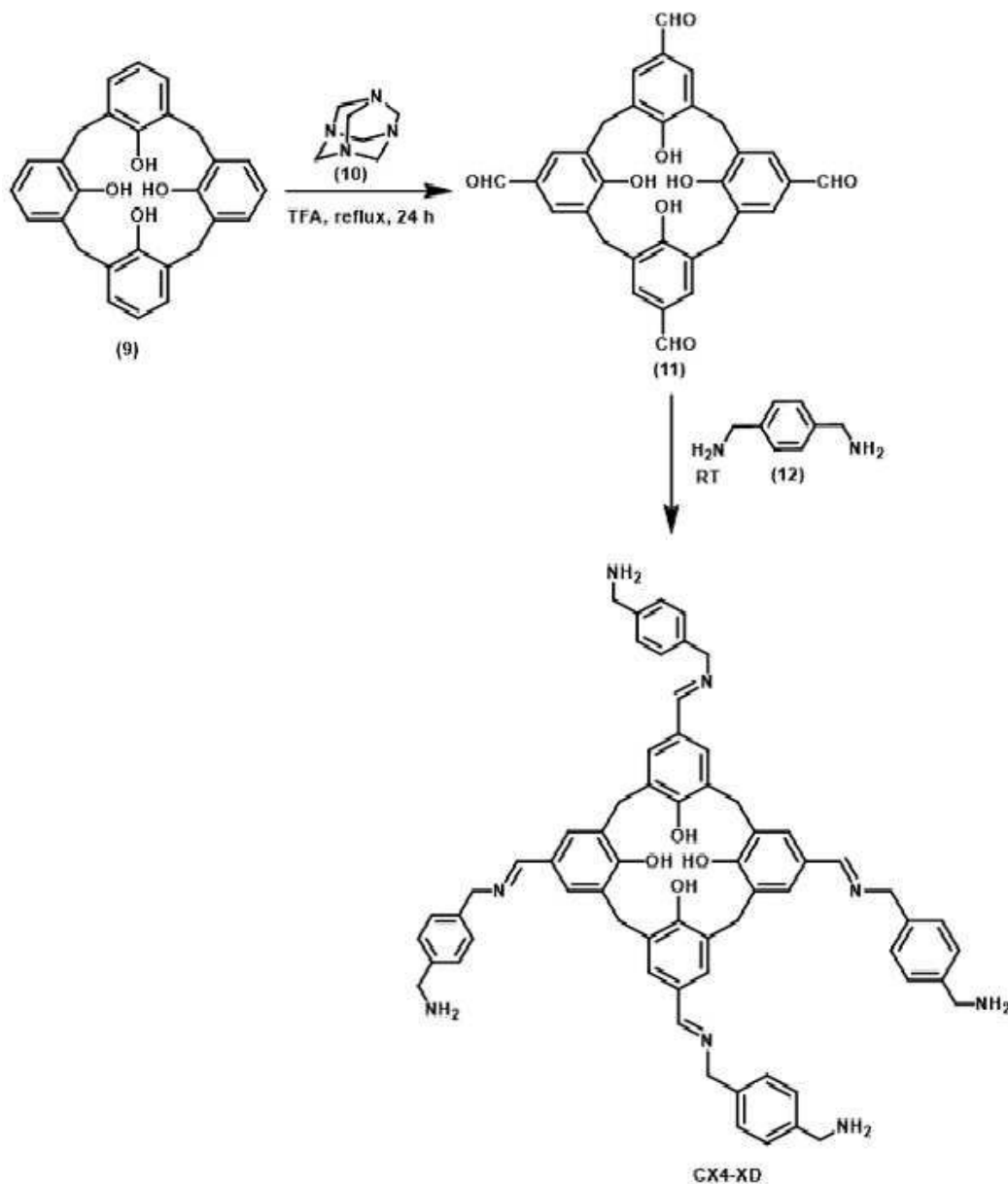
[0122] 한편, 두 단계로 CX4-XD 거대 분자를 합성하였다(반응식 2). 첫 번째 단계에서 칼릭스[4]아렌-25, 26, 27, 28-테트롤을 트리플루오로아세트산의 존재 하에 헥사메틸렌테트라민으로 처리하여 테트라키스(p-포름)칼릭스[4]아렌을 합성하였다. 또한, 상기 분자는 p-자일렌디아민과 반응하여 CX4-XD 거대 분자로 합성하였다.

[0123] [반응식 1]



[0124]

[0125] [반응식 2]



[0127]

[0128]

[0129]

1-(2-아미노-2-옥소에틸)-4-메틸피리딘-1-이움(1-(2-Amino-2-oxoethyl)-4-methylpyridin-1-ium, 3)의 합성

N,N-디메틸 포름아미드 (10 mL)에 4- 메틸 피리딘 (1) (5g, 53.734 mmol) 용액을 클로로 아세타미드 (2) (56.421 mmol)에 첨가하고 반응 혼합물을 100 °C로 가열하여 1 시간 동안 교반하고 회백색 고체를 얻고 여과하였다. 상기 반응물을 아세톤 (500 mL)에 슬러리 한 다음, 합성된 순수한 화합물을 재 여과 하였다. 상기 화합물 (3)을 다음 단계에 직접 사용하였다. 수율: 91% (9.01, g); mp: 251-253 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ 8.88 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 8.32 (brs, 1H), 8.01 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 7.68 (brs, 1H), 5.42 (s, 2H), 2.63 (s, 3H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz): δ 166.8, 159.7, 145.6, 128.1, 61.1, 21.9.

[0130]

[0131]

6'-하이드록시-4,4'-디메틸-2'-옥소-1',2'-디하이드로-[1,3'-비피리딘]-1-이움(6'-hydroxy-4,4'-dimethyl-2'-oxo-1',2'-dihydro-[1,3'-bipyridin]-1-ium, 5)의 합성

1-(2-아미노-2-옥소에틸)-4-메틸피리딘-1-이움(1-(2-Amino-2-oxoethyl)-4-methylpyridin-1-ium, 3)(9 g, 48.374 mmol), 에틸 아세토 아세테이트 (4) (72.561 mmol)의 혼합물을 메탄올 (30 mL)에서 취하고 수산화 나트륨 수용액 (10 mL 물에 9.9g)을 첨가하고 혼합물을 2 시간 동안 가열하여 환류시켜 얻은 갈색 고체를 형성하였다. 실온으로 냉각한 후 고체를 여과하여 화합물 (5)를 수득하였다. 수율: 69.7% (8.5 g); mp: 263-265 °C; ^1H

NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ 9.78 (s, 1H), 8.70 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 7.91 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 4.87 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 2.62 (s, 3H), 1.75 (s, 3H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz): δ 159.2, 157.9, 149.7, 147.7, 145.6, 128.1, 125.1, 96.1, 21.8, 17.9.

[0132] CNU 8 (a-c)의 합성

[0133] 농축 염산 (1.25 mL)을 0-5 °C에서 아닐린 (6) (5mmol)에 천천히 첨가하였다. 상기 혼합물에 온도를 0-5 °C로 유지하여 아질산나트륨 용액 (2mL 물에 0.38g)을 천천히 첨가하였다. 1시간 동안 지속적으로 격렬하게 교반하여 디아조늄염을 형성하고, 1시간 후 상기 디아조늄염을 수산화칼륨 수용액(물 2mL에 0.28g)에 용해된 6'-하이드록시-4,4'-디메틸-2'-옥소-1',2'-디하이드로-[1,3'-비피리딘]-1-이움(5)(5mmol)의 냉각 용액에 천천히 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 0-5 °C에서 3 시간 동안 연속적으로 교반 하였다. 표적 생성물을 얻어 여과하고, 생성물을 물로 여러 번 세척하고 공기 중에서 완전히 건조시킨 후 에탄올 용액에서 재결정하여 순수한 고체를 얻었다.

[0134] 4,4'-디메틸-5'-(2-(4-니트로페닐)하이드라조노)-2',6'-디옥소-1',2',5',6'-테트라하이드로-[1,3'-바이피리딘]-1-이움(4,4'-Dimethyl-5'-(2-(4-nitrophenyl)hydrazono)-2',6'-dioxo-1',2',5',6'-tetrahydro-[1,3'-bipyridin]-1-ium, CNU-8a): 오렌지색 고체; (수율: 65%, 1.3 g); mp: 350-352 °C; FT-IR (cm⁻¹): 3402, 3110, 2968, 2801, 1655, 1628, 1582, 1507, 1363, 1301, 1202, 1174; ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ 8.93 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 8.26 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 7.74 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 2.72 (s, 3H), 2.15 (s, 3H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz): δ 160.1, 156.1, 146.8, 144.3, 136.0, 128.9, 126.8, 125.6, 112.8, 32.6, 22.3, 13.6. HR-MS: Calculated m/z for C₁₈H₁₆N₅O₄⁺: 366.1197, found: 366.1193 [M]⁺.

[0135] 4,4'-디메틸-2',6'-디옥소-5'-(2-페닐하이드라조노)-1',2',5',6'-테트라하이드로-[1,3'-바이피리딘]-1-이움(4,4'-Dimethyl-2',6'-dioxo-5'-(2-phenylhydrazono)-1',2',5',6'-tetrahydro-[1,3'-bipyridin]-1-ium, CNU-8b): 오렌지색 고체; (수율: 69%, 1.22 g); mp: 341-343 °C; FT-IR (cm⁻¹): 3388, 3245, 3117, 3066, 2957, 1675, 1612, 1510, 1353, 1262, 1169; ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ 8.91 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 8.14 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.44 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.24 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 2.71 (s, 3H), 2.13 (s, 3H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz): δ 160.2, 160.1, 149.7, 146.9, 129.7, 128.9, 126.6, 123.3, 118.9, 22.3, 13.4. HR-MS: m/z calculated for C₁₈H₁₇N₄O₂⁺: 321.1346, found: 321.1341 [M]⁺.

[0136] 5'-(2-(4-메톡시페닐)하이드라조노)-4,4'-디메틸-2',6'-디옥소-1',2',5',6'-테트라하이드로-[1,3'-바이피리딘]-1-이움(5'-(2-(4-Methoxyphenyl)hydrazono)-4,4'-dimethyl-2',6'-dioxo-1',2',5',6'-tetrahydro-[1,3'-bipyridin]-1-ium, CNU-8c): 오렌지색 고체; (수율: 58%, 1.11 g); mp: 322-324 °C; FT-IR (cm⁻¹): 3361, 3307, 3117, 3075, 2941, 1666, 1638, 1509, 1394, 1229, 1203; ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ 8.96 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 8.17 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.72 (s, 3H), 2.11 (s, 3H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz): δ 161.6, 160.7, 159.7, 158.6, 151.0, 147.4, 146.7, 129.0, 124.7, 119.7, 115.4, 114.9, 55.9, 22.4, 13.1. HR-MS: m/z calculated for C₁₉H₁₉N₄O₃⁺: 351.1452, found: 351.1453 [M]⁺.

[0137] 테트라키스(p-포밀) 칼릭스 [4] 아렌(tetrakis(p-formyl)calix[4]arene)의 합성

[0138] 칼릭스[4]아렌-25, 26, 27, 28-테트롤(9)(0.5g, 1.178mmol) 및 헥사메틸렌테트라민(10)(41.898mmol)을 100mL 원형 바닥 플라스크에 넣고 트리플루오로아세트산(40mL)을 첨가하고 24시간 동안 환류시켰다. 완료 후 반응 온도를 RT로 낮추고 1M HCl(55mL) 용액이 담긴 비커에 붓고 30분간 저어주었다. 30분간 교반한 후 DCM(40mL)을 첨가하고 RT에서 12시간 동안 교반한 후 DCM 층을 분리하고 물 층을 DCM(2 x 50mL)으로 처리하였다. 결합된 DCM 층을 진공에서 농축하였다. 생성된 고체를 DCM으로 재결정하여 노란색 고체를 얻었다. 수율: 73% (0.46 g); FT-

IR (cm^{-1}): 3568, 2937, 2818, 2723, 1702, 1592, 1442, 1385, 1279, 1139; ^1H NMR (DMSO-d_6 , 600 MHz) δ 9.64 (s, 4H), 7.67 (s, 8H), 3.98 (brs, 8H); ^{13}C NMR (DMSO-d_6 , 150 MHz) δ 191.0, 160.6, 131.1, 130.2, 128.5, 31.5. ESI-MS: 537.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

[0139] CX4-XD 합성

[0140] 클로로포름: 메탄올(150mL: 50mL)의 혼합물에 용해한 테트라키스(p-포밀)칼릭스[4]아렌(0.12g)을 500mL 원형 바닥 플라스크를 충전하였다. 상기 용액에 p-자일렌디아민(클로로포름 150 mL: 메탄올 50mL) 용액을 0℃에서 천천히 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 RT에서 7일간 교반하였다. 진한 빨간색 고체를 형성하였다. 상기 고체를 여과하고 Soxhlet 추출을 사용하여 에탄올 용액으로 처리하여 진한 빨간색 미세 결정질 고체를 얻었다. 수율: 28%.

[0141] 염색 방법

[0142] 아크릴 직물 염색은 합성된 세 가지 양이온성 아조 염료를 사용하여 수행하였다. 염색은 3% 염료 농도로 수행하였다. 0.6 g/l의 분산제를 사용하였다. 분산제에 고체 염료를 첨가하여 염료 분산액을 제조하였다. 0.5g의 아크릴 직물을 염색에 사용하고 상기 분산액(1:20 주류 비율)에 담갔다. 처음에 염색 배쓰 온도를 30℃로 30분간 유지한 후, 2℃/min의 속도로 염색 배쓰 온도를 90℃까지 서서히 올려 60분간 염색하였다. 염색 후 염료 배쓰는 상온으로 냉각하였다. 염색된 샘플을 찬물로 세척하고 95℃ 온도에서 15분 동안 2g/리터 용액으로 비누 처리하였다. 이후, 상기 샘플들은 찬물로 행구고 야외에서 건조하였다.

[0143] 염색 직물의 색상 평가

[0144] 염색된 원단의 CIE L*, a*, b* 파라미터는 데이터컬러 D65-10 분광기를 사용하여 기록하였다. 염색된 색상 강도 (K/S)와 (K/S)추출된 값은 Kubelka-Munk 방정식 (1)에서 반사율 값을 대입하여 계산하였다. 다음 염료 고정(%F)은 식 (2)를 사용하여 측정하였다.

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

[0145]

[0146] 여기서,

[0147] 여기서 K와 S는 Kubelka-Munk 흡수 및 산란 계수입니다.

[0148] R_{min} = 최소 분광 반사율 비율.

$$\text{Dye fixation}(\%F) = \frac{(K/S)_{\text{extracted}}}{(K/S)_{\text{dyed}}} \times 100\% \quad (2)$$

[0149]

[0150] 염료 배쓰 소진(%E)

[0151] 염료 배쓰 소진(%E)은 식 3을 이용하여 계산하였다.

$$(\%E) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

[0152]

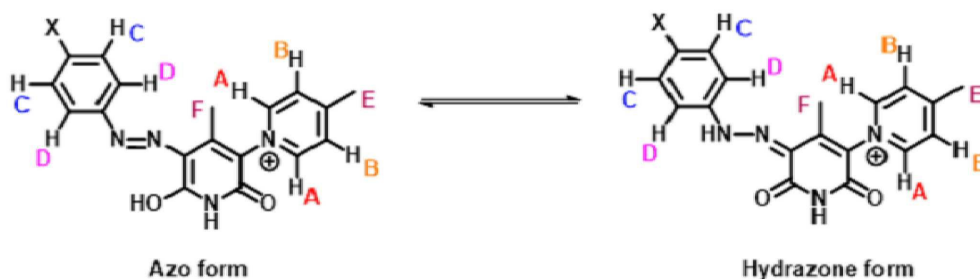
[0153] 여기서, C_0 는 염료 배쓰 내 염료의 초기 농도이고 C_t 는 염료 배쓰 내 염료의 최종 농도이다.

[0154] CNU-8(a-c) 및 CX4-XD의 특성 분석

[0155] 분자의 FT-IR 스펙트럼은 화합물이 대부분 고체 상태에서 히드라존 형태로 존재한다는 것을 의미한다(반응식 3). 피리돈-NH 및 히드라존-NH의 신축 주파수에 해당하는 $3105\text{--}3361\text{ cm}^{-1}$ 및 $3110\text{--}3307\text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 밴드가 각각 관찰되었다. 또한, 가장 집중적인 흡수 밴드는 C=O 신축에 해당하는 $1677\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 또 다른 약간 낮은 주파수 C=O 밴드는 접합으로 인해 $1612\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 세 가지 염료 CNU-8 (a-c) 모두에 대해 방향족 C-H 및 지방족 C-H 신축 진동은 각각 $3117\text{--}2968\text{ cm}^{-1}$ 및 $2961\text{--}2801\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 페닐 고리의 파라 위치에서 니트로 치환체에 할당된 화합물 CNU-8a의 경우 1582 cm^{-1} 및 1363 cm^{-1} 에서 뚜렷한 흡수 밴드

가 관찰되었다. 세 가지 아조 염료에서 피리디늄 부분의 ^1H NMR 스펙트럼, 'A'형 양성자는 8.96 ~ 8.91 ppm에서 이중으로 관찰되었다. 피리디늄에 대한 직교 위치로 인해 상기 양성자는 차폐가 더 많이 제거되고 다운 필드로 이동하였다. 'B'형 양성자는 피리디늄에 대한 메타 위치이며 8.17 ~ 8.14 ppm에서 이중자로 관찰되었다. 염료 화합물의 히드라존에서 14.8 ppm의 특징적인 $-\text{NH}$ 피크가 없는 것은 용매에 수분이 존재하기 때문일 수 있다. 또한 CNU-8a에서는 $-\text{NO}_2$ (전자 주개) 치환 'C' 및 'D' 유형 양성자의 존재가 8.26 및 7.74 ppm에서 이중으로 나타났다. 반면 CNU-8c의 경우 $-\text{OCH}_3$ 치환(전자 받개)의 존재로 인해 'C' 및 'D' 유형 양성자가 이중으로 7.04 및 7.59 ppm으로 나타났다. 또한, $-\text{OCH}_3$ 양성자는 3.79 ppm에서 싱글로 관찰되었다. CNU-8b의 경우 세 세트의 페닐 고리 양성자가 각각 7.60, 7.44 및 7.24 ppm에서 이중 및 삼중으로 관찰되었다. 지방족 영역에서 'E'형 및 'F'형 $-\text{CH}_3$ 양성자는 2.73 및 2.14 ppm에서 단일로 나타났다. 마찬가지로 ^{13}C NMR에서 모든 방향족 탄화수소는 방향족 영역에서 151.0 ~ 112.8 ppm의 해당 위치에 나타났다. 또한, 두 개의 카르보닐($\text{C}=\text{O}$) 신호는 161.6~156.1 ppm에서, $\text{C}=\text{N}$ 신호는 128.9~129.7 ppm에서 관찰되어 히드라존 구조를 확인하였다. 지방족 $-\text{OCH}_3$ 및 $-\text{CH}_3$ 는 55.9, 22.3 및 13.4 ppm에서 관찰되었다.

[0156] [반응식 3]



[0157]

[0158] CX4-XD의 FT-IR 스펙트럼은 1629 cm^{-1} 에서 특징적인 흡수 대역을 보여 테트라키스(p-포름)칼릭스[4]아렌(11)과 p-자일렌디아민(12) 사이에 이민 결합($-\text{C}=\text{N}-$)이 형성되었음을 확인하였다. 1702 cm^{-1} 및 2723 cm^{-1} 에서 알데히드 카르보닐 ($\text{C}=\text{O}$) 및 C-H 신축 주파수의 소멸은 CX4-XD의 형성을 의미한다. 3592 cm^{-1} 에서 넓은 피크가 관찰되었는데, 이는 CX4-XD의 특징적인 자유 $-\text{OH}$ 이다. 방향족 및 지방족 C-C 및 C-H 신축 주파수는 각각 $1440\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ 및 $2750\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ 이다(도 8, 벽돌색). 탄소 원자의 화학적 환경을 연구하기 위해 고체 상태의 ^{13}C CP/MAS NMR 스펙트럼도 추가로 확인하였다. 스펙트럼에서 161.9 ppm에서 공명하는 특징적인 피크를 통해, 이민 결합의 존재를 확인하였다. 다음으로, p-자일렌디아민의 이민 결합이 부착된 $\text{N}-\text{CH}_2$ 기가 62.13 ppm으로 나타났다. CX4-XD 분자 메틸렌 결합 $-\text{CH}_2-$ 는 32.29 ppm에서 관찰되었다. 방향족 탄화수소는 128.79 ppm에서 확장 피크를 나타내어 CX4-XD 프레임 작업을 추가로 확인하였다. 190.84 ppm에서 나타난 설명되지 않은 매우 작은 확장 피크는 CX4-XD 프레임워크의 말단 부위에 알데히드 작용기가 존재할 수 있음을 의미한다(도 1).

[0159] 프론티어 분자 궤도(FMO) 분석

[0160] 분자의 FMO HOMO와 LUMO에 대한 분석을 통해, 화학 반응성과 운동 안정성을 확인할 수 있다. 합성된 염료 화합물의 최적화된 기하학적 구조에 대해 B3LYP를 사용하여 HOMO 및 LUMO 궤도 분포와 에너지를 계산하였다. 해당 결과는 도 2와 같다. 도 2와 같이, HOMO와 LUMO는 주로 염료 화합물의 골격 전체에 퍼져 있다. 또한, 프론티어 분자 궤도는 주로 히드라 존 결합에 국지화되어 합성된 염료 화합물에서 강한 분자 내 전하 전달을 유도하였다. 특히 염료 화합물의 5-(4-메톡시페닐)아조기(CNU-8c)의 기여도가 크고 염료의 5-(4-니트로페닐)아조기(CNU-8a)의 기여도가 작은 염료의 경우 HOMO에 대한 기여도가 더 크다. 염료 화합물의 경우, LUMO는 피리딘 부분에 국한되어 있으며, 그 결과 ' π '-전자 그룹이 페닐 고리에서 피리딘 모이어티로 이동하였다. 메톡시 치환 염료(CNU-8c)의 경우 에너지 갭($\Delta E = 0.671\text{ eV}$)이 작고, 니트로 치환 염료(CNU-8a)는 미치환 염료($\Delta E = 1.03\text{ eV}$)와 비교했을 때 중간 정도($\Delta E = 0.828\text{ eV}$)의 에너지 갭을 보였다(CNU-8b). 따라서 염료 CNU-8c는 염료 CNU-8a 및 CNU-8b에 비해 더 큰 배색 변화를 나타냈다.

[0161] UV-Vis 스펙트럼 분석

[0162] 합성 염료 CNU 8(a-c)의 UV-Visible 흡수 스펙트럼은 200-800nm 범위에서 기록되었다. 에탄올 용매에 1.0×10^{-5} M 농도로 염료 용액을 준비하였다. 가장 강한 흡수 밴드는 가시광선 스펙트럼 범위에서 CNU-8b의 경우 422nm, CNU-8a의 경우 428nm, CNU-8c의 경우 451nm에서 나타났다(도 3a). 상기 흡수 대역은 상대적으로 히드라진 타우토메릭 형태의 $\pi-\pi^*$ 전이에 기인한다. 치환되지 않은 염료(CNU-8b)와 페닐 고리의 파라 위치에 전자 주개인 ($-\text{OCH}_3$) 치환체와 전자 받개인 ($-\text{NO}_2$) 치환체를 갖는 염료를 비교한 결과, $-\text{OCH}_3$ 치환의 경우 상당한 적색편이 (~ 29 nm)가 관찰된 반면, $-\text{NO}_2$ 치환의 경우 작은 적색편이 (~ 6 nm)가 관찰되었다. 상기 치환은 분자의 공액 π -시스템으로 이어져 분자 내 전하 이동 (ICT)을 향상시킬 수 있다. 상기와 같은 결과에 따르면 이론적 결과는 실험 결과와 일치하였다. 또한, 다양한 pH 값에서의 UV-Visible 스펙트럼 특성과 염료 화합물 구조 간의 관계를 조사하였다(도 3(b, c 및 d)). 도 3에 나타난 바와 같이, 세 가지 염료 화합물이 pH 변화에 민감하게 반응하는 것을 확인하였다. 그 중 CNU-8b는 CNU-8a 및 8c에 비해 가장 민감도가 낮았다. 중성 pH에서 산성 pH로 변화할 때 흡광도가 증가하는 반면 중성 pH에서 염기성 pH로 변화할 때 흡광도가 감소하고 CNU-8a(516nm)와 CNU-8c(424nm) 염료 화합물에서 shoulder 밴드가 나타났다. 이러한 변화를 관찰하면 분자 피리돈 고리에서 질소 및 아조 질소 원자는 염기성 특성을 가지며 산성 매질에서 쉽게 양성자화되어 결과적으로 더 양전하를 띠는 염료 화합물을 형성하였다. 따라서 염료 화합물의 용해도가 증가하고 흡광도의 강도도 증가하였다. 염기성 매질에서는 산성 타우토머 양성자 또는 피리돈 고리 질소의 수소 원자가 탈 양성화되어 양이온 구조가 형성되어 π -접합 시스템을 향상시킬 수 있다. 히드라존에 비해 더 높은 파장에서 UV-Vis 최대값이 나타났다. 또한 용액은 무색이 되고 흡광도 강도가 감소하였다.

[0163] 염료 베쓰 pH가 색상 강도에 미치는 영향

[0164] 합성된 세 가지 염료 CNU 8(a-c)는 양이온성이며 흡광 강도는 주로 용액 pH에 따라 달라진다. 2.5, 4.5, 6.5, 8.5 및 10.5의 다양한 pH 값에서 염료 베쓰 pH가 세 가지 염료의 광 흡수도에 미치는 영향을 확인하였다. 모든 pH 범위에서 0.3%(owf)의 염료 농도로 실험하였다. 염료 베쓰의 pH가 증가함에 따라 아크릴 섬유는 색상이 감소하였다. pH 2.5 및 4.5에서 염색된 원단은 가장 깊은 색상을 나타내며 색상 강도 값은 거의 비슷하였다. 이는 가장 양전하를 띠는 히드라존 형태의 염료 화합물이 정전기적 상호작용을 통해 아크릴 직물의 음전하를 띠는 황산염 및 카르복실레이트 잔류물과 효율적으로 결합하기 때문이다. pH 6.5에서는 염료 화합물이 적당한 색상 강도를 나타내는 반면, 염기성 pH 8.5 및 10.5에서는 색상 강도가 매우 약하다. 이는 음전하를 띠는 양이온 형태의 염료 화합물과 아크릴 섬유 산기 사이에 정전기적 반발력이 존재하기 때문인 것으로 추정된다. 산성 pH에서는 염료액 소진 비율이 매우 높으며, 이는 양전하를 띤 염료 화합물의 형성이 증가하기 때문이다. 따라서 염료 화합물의 용해도가 향상되고 하전된 염료 화합물과 아크릴 섬유 사이에 더 많은 정전기 인력이 형성될 수 있다. 염료액 pH 2.5와 4.5에서 소진 비율은 96.5%와 95.3%로, 염료액 비율에서 거의 모든 염료 화합물이 아크릴 섬유로 이동하는 정도를 나타낸다.

[0165] 온도가 색상 강도에 미치는 영향

[0166] 아크릴 직물 염색 실험에서 온도는 중요한 요소이다. 세 가지 온도[50℃, 70℃, 90℃]에서 염색 실험을 수행하였다. 각 실험에서 염료 베쓰의 pH는 2.5로 유지하였다. 염색 결과에서 염료 베쓰의 온도가 높아짐에 따라 색상 강도도 증가하였다. 염색 과정에서 처음에는 염료액에서 용해된 염료 화합물이 아크릴 원단 표면에 흡착하였다. 또한, 이렇게 흡착된 염료 화합물은 원단 내부 영역으로 확산된다. 50℃ 및 70℃의 저온(아크릴 직물의 유리 전이 온도 75℃-85℃보다 낮음)에서 고분자 사슬 자유 운동은 거의 0에 가깝다. 또한 직물과 염료 분자 사이의 화학적 인력과 기계적 저항도 염료 화합물의 확산을 억제한다. 따라서 색상 강도가 감소한다. 90℃의 고온에서 염료 분자의 용해도가 증가하였다. 더 많이 용해된 염료 입자가 직물 표면에 흡착될 수 있다. 다음으로, 아크릴 섬유 고분자 사슬의 열 운동도 증가하여 염료 화합물이 직물 표면에서 내부 영역으로 확산되는 데 유리하다. 따라서 확산 속도가 증가하여 색상 강도도 증가하였다.

[0167] 색상 평가 및 색상 강도

[0168] 염색된 직물의 CIELab 색상 좌표(L^* , a , b , C^* 및 h)와 색상 강도를 측정하여 표 1과 도 4에 나타냈다(pH 2.5 조건). 그 결과, CNU-8b의 L^* 값이 더 높아서 치환되지 않은 염료가 전자를 빼고 CNU-8a 치환 염료를 기부한 경우보다 더 노란색을 띠는 것으로 나타났다. CNU-8c 색상의 경우 a^* 값이 양수이면 전자 주개인 치환기가 붉은 방향으로 색조가 이동하였으며, CNU-8a와 8b의 경우 a^* 값이 음수이면 치환되지 않고 전자 받개기가 녹색 방향으로 색조가 이동하였다. 다음으로 세 염료의 경우 b^* 값의 양수 값은 색조가 노란색 방향으로 이동하였다. C^* 값에서 CNU-8a는 CNU-8b 및 8c보다 더 어둡다. 반면, 색의 강도와 염료 고정 비율은 CNU-8a가 CNU-8b 및 8c보

다 높다. 강한 전자 받개인 치환체(-NO₂)는 양전하를 강화하고 강한 전자 주개기(-OMe)는 피리디늄 발색단의 양전하를 감소시키거나 중화시킬 수 있다. 따라서 CNU-8a와 직물 사이에는 CNU-8b 및 8c에 비해 강한 정전기적 상호작용이 발생하였다.

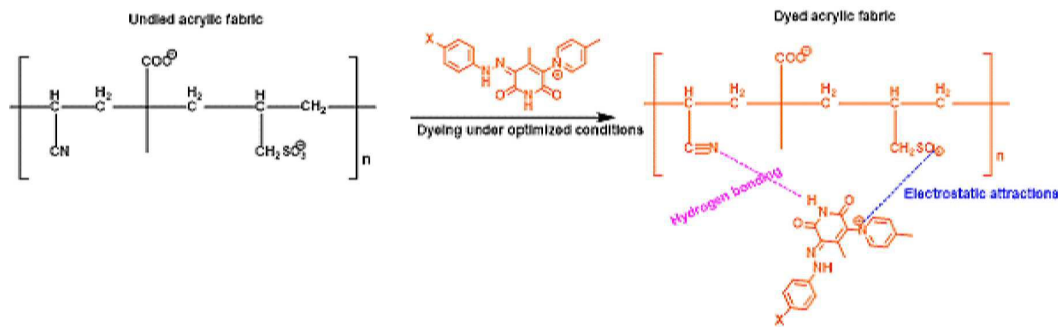
표 1

Dye	L*	a*	b*	C*	h	K/S _(dyed)	K/S _(extr)	%F
CNU-8a	80.29	-2.63	67.67	70.44	92.23	6.14	5.90	96
CNU-8b	83.37	-3.44	70.36	68.58	92.80	5.13	4.72	92
CNU-8c	76.20	23.69	64.35	67.72	69.79	4.35	3.79	87

메커니즘

일반적으로 아크릴 섬유는 황산염, 황화 말단기 및 산 공단량체 단위를 가지고 있다. 양이온 염색 공정에서 염료액에서 상기 작용기는 이온화되어 직물이 완전히 음의 성격을 갖는다. 최적화된 pH 및 온도 조건에서 용해된 양전하를 띤 염료 분자는 섬유 표면에 흡착될 수 있다. 고온에서 직물은 부풀어 오르고 흡착된 염료 분자는 직물의 내부 영역으로 확산될 수 있다. 마지막으로, 직물 음이온과 염료 양이온 사이에 정전기 인력이 발생할 수 있다. 이를 양이온 염색 기술이라 한다 (하기 반응식 4 참조). 정전기 인력 외에도 염료 분자의 피리딘 -NH/하이드라존 -NH와 아크릴 섬유의 시아노 질소 및 카르복실 산소 원자 사이에 수소 결합이 발생할 수 있다.

[반응식 4]



양이온성 염료 흡착 연구

합성된 CX4-XD 유도체는 페놀 하이드록실기를 가지고 있어 성질이 강산성이며 음전하를 더 많이 가지고 있다. 양이온성 염료 CNU-8(a-c)의 CX4-XD 음이온성 표면에 대한 접근성을 평가하였다. 염료 흡착 연구 실험은 각 1.0×10^{-5} M의 염료 수용액(15 mL)을 15mg의 CX4-XD로 처리하고 용액을 상온에서 교반하였다. 30분 간격으로 교반을 중단하고 현탁액을 원심분리 하였다. 상층액은 흡착 동역학 연구를 위해 UV-visible 스펙트럼을 측정하였다. 상기 실험 결과에서 세 가지 염료 모두 CX4-XD에 빠르게 포집되었다. 처음 30분 동안 급격한 흡착이 관찰되었고 150분이 지나면 평형에 도달했으며, 그 이후에는 세 염료 모두에서 유의미한 흡착이 관찰되지 않았다. 상기 결과는 CX4-XD가 수용성 염료 용액에서 CNU-8a를 97.8%, CNU-8b를 95.5%, CNU-8c를 94.8% 제거하였음을 확인할 수 있다(도 5). 세 가지 염료가 거의 완벽하게 CX4-XD에 포집되었다. 이는 양이온성 염료 분자와 CX4-XD 거대 분자의 더 많은 전기음성 산소 원자 사이의 정전기적 상호작용 때문이다. 염료 흡착 연구 전후에 CX4-XD 분자에 대한 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다(도 6). 양이온성 염료 포획 후 -OH 그룹 피크 강도가 현저히 감소한 CX4-XD 유리 -OH 그룹 밴드의 FT-IR 스펙트럼은 3592 cm^{-1} 이다. 따라서 CX4-XD의 더 많은 전기음성 산소 원자와 유기 염료 분자의 양이온 사이에 정전기적 상호작용이 형성됨을 확인하였다. 양이온성 염료의 흡착 후 $1450\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 방향족 C=C 결합 신축 주파수가 약간 이동하여 CX4-XD와 유기 염료 분자 사이의 $\pi\text{-}\pi$ 스택킹 상호작용 및/또는 정전기 상호작용이 분명히 확인되었다.

컬럼 실험 및 재활용 가능성 연구

일반적으로 섬유 염색 산업 오염수에는 여러 가지 착색제가 포함되어 있다. 따라서 다성분에서 염료를 제거하기 위해서는 흡착제(CX4-XD)의 흡착 능력과 효율이 중요하다. 여기서는 유리관(270mm)에 고정상으로 50mg의 CX4-XD

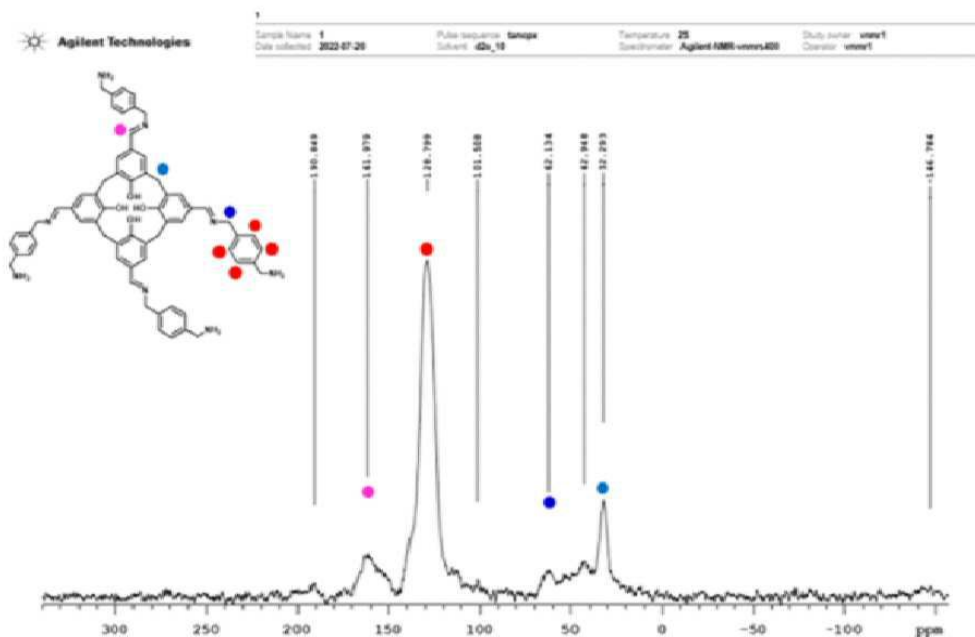
를 넣고 외부 압력을 가하지 않고 각 수용성 CNU-8a 염료 용액 15mL(200ppm)를 상기 컬럼에 통과시켜 컬럼 흡착 실험을 수행하였다. 떨어뜨린 용액은 완전히 무색이다(도 7a). 또한 이 세 가지 염료 용액의 혼합물 15mL(각 염료 용액 3 x 5mL)를 채취하여 확인한 결과, 짙은 갈색을 보였으며 CX4-XD 고정상을 통과한 후에는 완전히 무색으로 나타났다(도 7b).

[0178] 흡착제의 재활용성과 재사용성은 상업적 타당성을 위해 가장 중요한 요소이다. 이를 확인하기 위해, CNU-8a(1×10^{-5} M 수용액 15mL)를 15mg의 CX4-XD로 처리하여 실험을 진행하였다. 240분 후 CX4-XD를 용액에서 분리하여 2 시간 동안 에탄올 용액에 담가 두었다. 흡착된 CNU-8a는 거의 모두 에탄올 용매로 방출되었다. 두 번째와 세 번째 실험은 회수된 CX4-XD로 수행하였으며, 두 번째와 세 번째 사이클에서 각각 97%와 96%의 흡착 용량을 보였다(도 7c). 실험 결과에서 CX4-XD의 성능은 거의 비슷하며, 아주 약간 감소한 것은 재활용 과정에서 CX4-XD의 무게가 약간 감소했기 때문일 수 있으며, CNU-8a 분자가 완전히 탈착되지 않았을 수도 있다. FT-IR 및 SEM 분석 결과, CX4-XD는 세 번의 사이클 후에도 구조적 틀을 유지하였다(도 8). 위의 결과를 바탕으로 설계된 CX4-XD 분자는 양이온성 아조 염료에 대해 우수한 성능(> 95%)을 유지하였다. 따라서 칼릭스[4]아렌 기반 CX4-XD 유형의 흡착제는 폐수에서 양이온성 염료를 분리하는 데 잠재적인 후보가 될 수 있다.

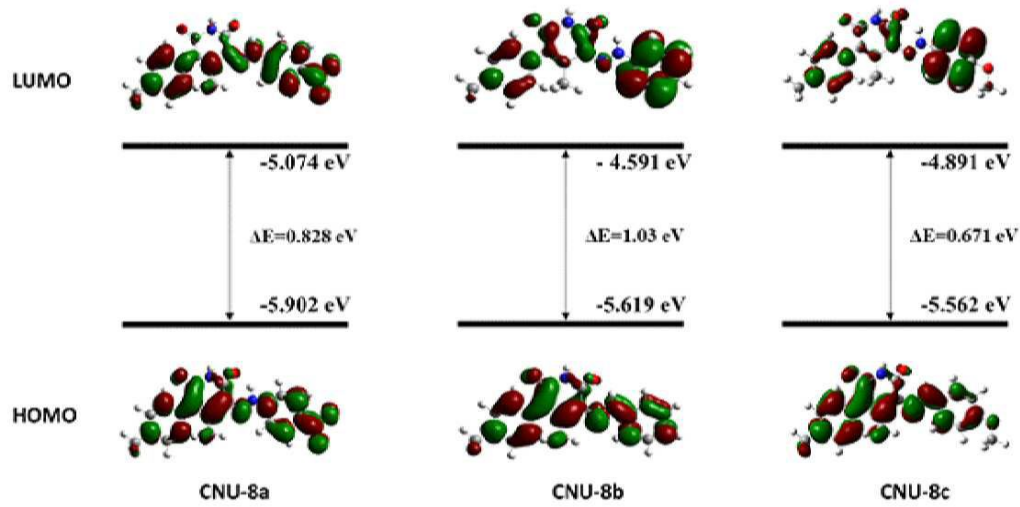
[0179] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

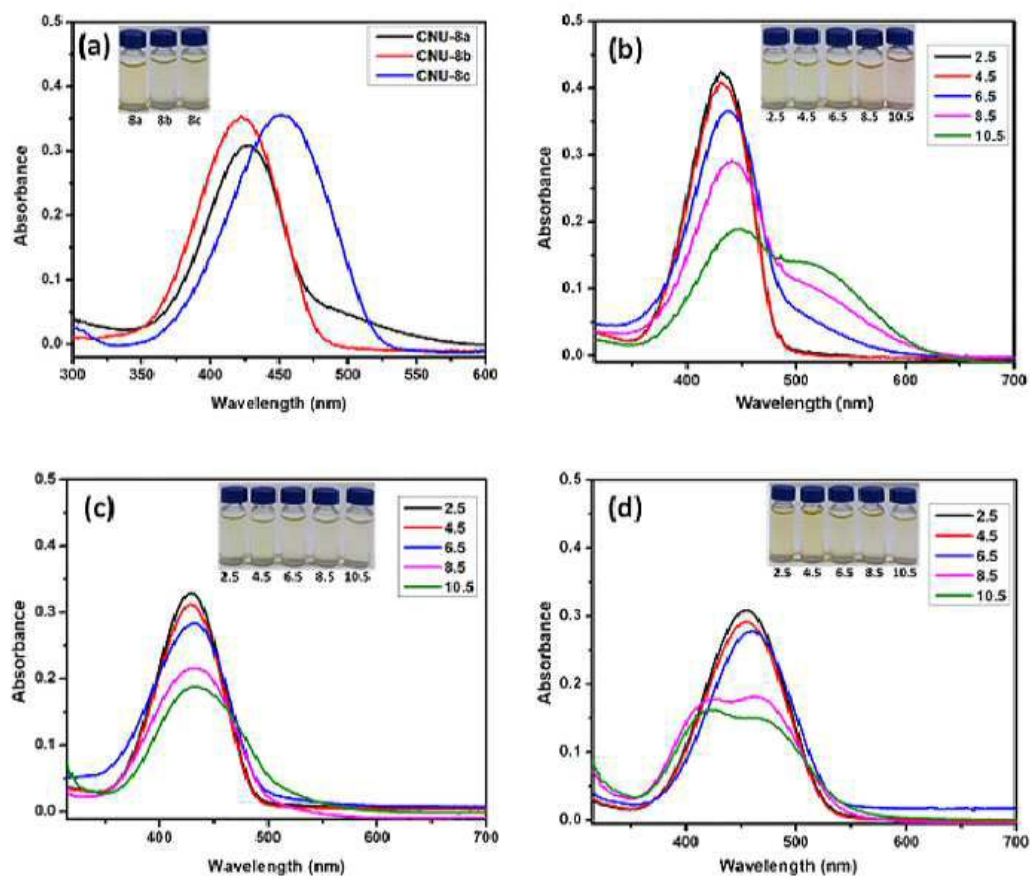
도면1



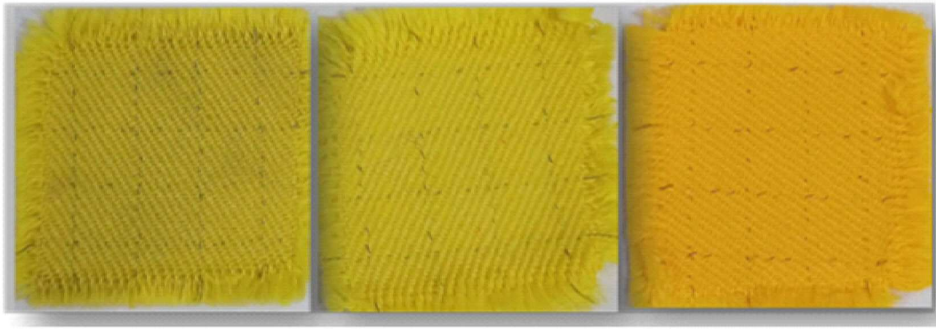
도면2



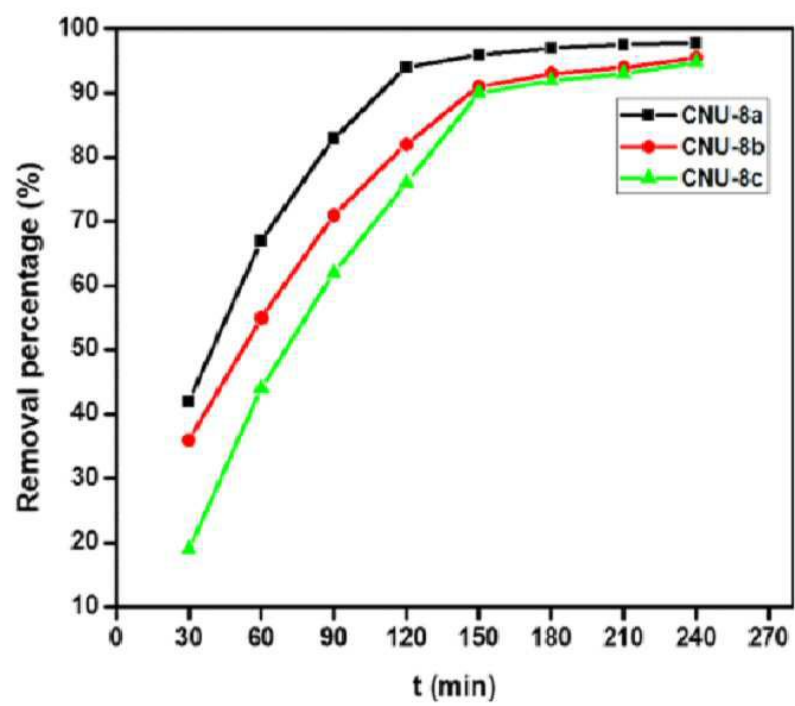
도면3



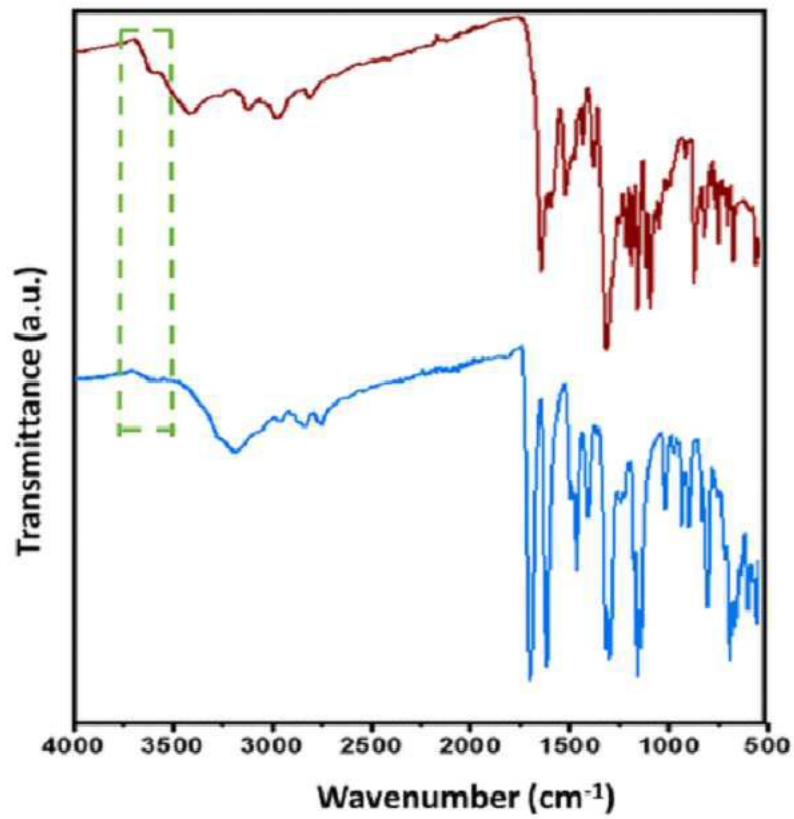
도면4



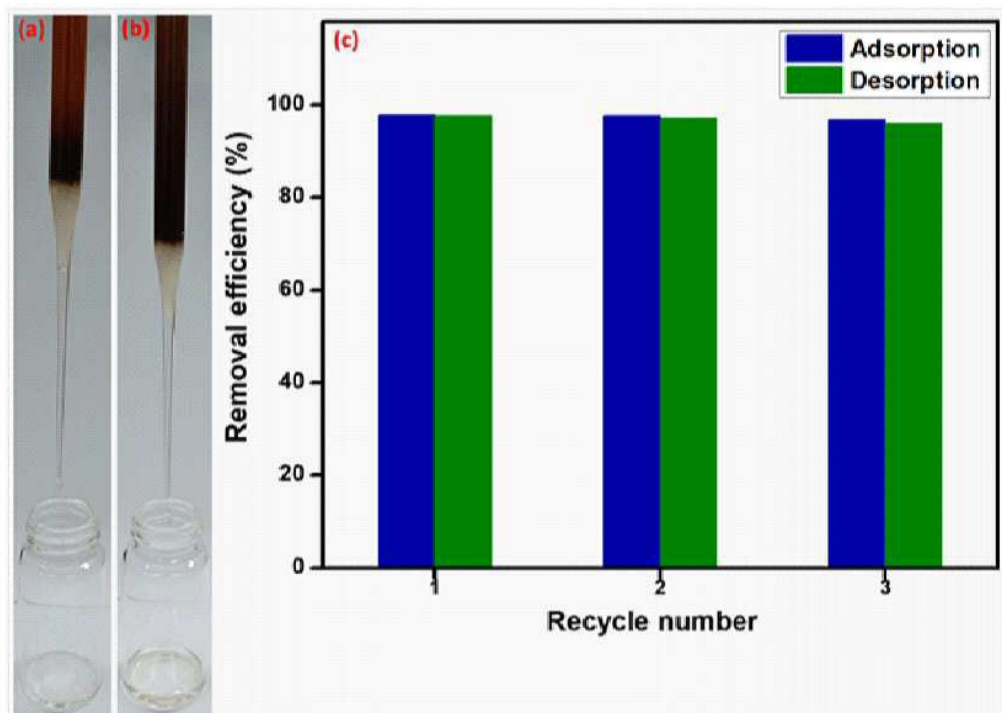
도면5



도면6



도면7



도면8

